



UMCS

**UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
W LUBLINIE**

Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych

Dziedzina: Nauki ścisłe i przyrodnicze

Dyscyplina: Nauki fizyczne

Mariusz Gołębiowski

nr albumu: 279169

**Synteza i właściwości fizyczne antymonenu na
powierzchni krzemu i ultracienkich warstw
kobaltu**

**Synthesis and physical properties of antimonene on
silicon surface and ultrathin cobalt layers**

Rozprawa doktorska przygotowywana pod kierunkiem naukowym
prof. dr hab. Ryszarda Zdyba

Promotor pomocniczy:
dr inż. Piotr Drózdź

w Instytucie Fizyki

LUBLIN, 2026

Spis treści:

1. Wstęp	1
2. Antymonen	5
2.1 Odmiany alotropowe antymonenu.....	6
2.1.1 Przewidywania teoretyczne	6
2.1.2. Odmiany alotropowe otrzymane eksperymentalnie.....	8
2.1.3. Koegzystencja odmian alotropowych	12
2.1.4. Przejścia fazowe.....	15
2.2. Synteza antymonenu	18
2.2.1. Eksfoliacja	18
2.2.2. Wzrost epitaksjalny	22
2.3. Właściwości antymonenu	28
2.3.1. Struktura elektronowa	29
2.3.2. Właściwości magnetyczne	32
2.3.3. Inne właściwości.....	34
3. Aparatura	38
3.1. Konstrukcja mikroskopu SPLEEM.....	42
3.1.1. Kolumna oświetleniowa	43
3.1.2. Kolumna pierwotnego obrazowania	46
3.1.3. Kolumna wtórnego obrazowania	49
3.1.4. Sekcja spinowo spolaryzowanych elektronów	51
3.2. Tworzenie obrazu w mikroskopie SPLEEM.....	52
3.2.1. Oddziaływanie niskoenergetycznych elektronów z próbką.....	52
3.2.2. Dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów (LEED).....	55
3.2.3 Mikroskopia niskoenergetycznych elektronów (LEEM)	58
3.2.4 Mikroskopia spinowo spolaryzowanych niskoenergetycznych elektronów (SPLEEM)	61
3.3. Synteza próbek.....	64
3.4. Techniki uzupełniające	66
4. Heterostruktura α -Sb/Co/W(110)	69
4.1. Podłoże W(110)	69
4.2. Co/W(110).....	72
4.3. α -Sb/Co/W(110).....	76
4.3.1. Morfologia	76

4.3.2. Struktura krystalograficzna	80
4.3.3. Właściwości magnetyczne	82
4.3.4. Inżynieria naprężeń	84
5. Heterostruktura β -Sb/Si(111)-(6x6)Au	88
5.1. Podłoże Si(111)	89
5.2. Rekonstrukcja Si(111)-(6x6)Au	90
5.3. Monowarstwa β -Sb na Si(111)-(6x6)Au	93
5.3.1. Morfologia	93
5.3.2. Struktura krystalograficzna	96
5.3.3. Struktura elektronowa	97
5.3.4. Domieszkowanie atomami metali przejściowych	101
5.4. Wielowarstwowy β -Sb na Si(111)-(6x6)Au	103
5.4.1. Struktura krystalograficzna	103
5.4.2. Morfologia	106
5.4.3. Zależność temperaturowa syntezy	109
6. Podsumowanie	112
7. Bibliografia	115
8. Spis publikacji autora	125

1. Wstęp

Pojedyncze warstwy atomowe, znane jako materiały dwuwymiarowe (2D), stanowią temat badawczy dla naukowców z całego świata. Spowodowane jest to emergentnością materiałów, przez którą struktury 2D wykazują unikalne właściwości pozwalające na przekraczanie barier współczesnej technologii. Materiały dwuwymiarowe swoją stabilność zawdzięczają istnieniu silnych wiązań kowalencyjnych występujących między atomami rozmieszczonymi w płaszczyźnie materiału. Jednocześnie słabe oddziaływania van der Waalsa spajające kolejne warstwy atomowe umożliwiają ich stosunkowo łatwe rozdzielenie. W efekcie możliwe jest uzyskanie pojedynczych warstw materiałów o unikalnych właściwościach będących rezultatem działania kwantowego efektu rozmiarowego oraz przekrywania orbitali i wiązań typu π . Ogólnie wśród nich można wymienić dużą ruchliwość nośników ładunku elektrycznego, duży stosunek powierzchni do objętości (mający znaczenie podczas adsorpcji lub katalizy), mechaniczną elastyczność, podatność na modyfikacje ich właściwości (np. z użyciem pola elektrycznego). Ponadto, materiały 2D wykazują odmienne cechy w zależności od składu pierwiastkowego lub odmiany alotropowej.

Synteza oraz opis pierwszego materiału 2D, którym był grafen, otworzyła drogę do poszukiwań nowych struktur złożonych zarówno z atomów jednego pierwiastka, jak i bardziej złożonych związków. Chociaż grafen wykazuje wyśmienite właściwości mechaniczne (np. wysoka wytrzymałość na rozciąganie), które zawdzięcza obecności wiązań sp^2 w swojej budowie atomowej, to brak przerwy energetycznej w jego strukturze elektronowej utrudnia zastosowanie tego materiału w elektronice. Ze względu na znakomite właściwości transportowe grafenu (takie jak wysoka ruchliwość nośników ładunków elektrycznych wynikająca z obecności liniowych pasm elektronowych (stożków Diraca)), przez wiele lat poszukiwano sposobów na modyfikację jego struktury elektronowej. Dotychczas zrealizowano to poprzez działanie zewnętrznym polem elektrycznym, inżynierię naprężeń i domieszkowanie. Pomimo wielu starań, precyzja wymagana do tych działań skutecznie ograniczyła zastosowania tego materiału w elektronice oraz zwróciła uwagę badaczy na materiały dwuwymiarowe złożone z atomów innych niż węgiel. Rozwój w tej dziedzinie doprowadził do syntezy nowych materiałów dwuwymiarowych zbudowanych z pierwiastków grup XIII (borofen, gallen), XIV (np. silicen, germanen, stanen, plumben) oraz XV (np. fosforen, arsenen, antymonen, bizmuten).

Oprócz materiałów złożonych wyłącznie z atomów jednego pierwiastka, struktury dwuwymiarowe obejmują również pojedyncze warstwy atomowe związków chemicznych. Jednym z nich jest heksagonalny azotek boru (h-BN), który swoją popularność w świecie naukowym zawdzięcza między innymi szerokiej przerwie energetycznej. Jednocześnie materiał ten wykazuje znakomitą przewodność termiczną w kierunku równoległym do jego płaszczyzny. Podobnie do grafenu, h-BN jest wysoce stabilny w warunkach otoczenia. W konsekwencji

materiał ten wykorzystuje się w badaniach np. nad dyssypacją ciepła lub jako izolator elektryczny o grubości pojedynczej warstwy atomowej.

Półprzewodnikowe właściwości wykazują dichalkogenki metali przejściowych (MX_2 , gdzie M oznacza metal przejściowy, natomiast X odpowiada chłogogenowi). Symetria struktury atomowej pojedynczych warstw dichalkogenków metali przejściowych zapewnia występowanie prostych przerw energetycznych w punktach K oraz K' strefy Brillouina. W efekcie materiały te mogą zostać wykorzystane nie tylko w elektronice oraz optoelektronice, ale również w przyszłej elektronice dolinowej (*valleytronics*). Duża liczba atomowa pierwiastków wchodzących w skład dichalkogenków metali przejściowych skutkuje znacznym oddziaływaniem spin-orbita. Prowadzi to do rozszczepienia spinowego rzędu setek meV w strukturze elektronowej zarówno w paśmie walencyjnym, jak i w paśmie przewodnictwa. W konsekwencji możliwe jest otrzymanie spinowo spolaryzowanego prądu elektrycznego w tych materiałach z wykorzystaniem wewnętrznego efektu fotoelektrycznego.

Wymienione wyżej struktury są najchętniej badanymi spośród setek innych materiałów 2D. W ostatnim czasie popularność zyskują również dwuwymiarowe tlenki, tworzone z myślą o zastosowaniach katalitycznych, w detektorach promieniowania elektromagnetycznego z zakresu UV oraz złączach p - n . Aż do dziś, większość materiałów 2D boryka się z problemami takimi jak: i) brak uniwersalnego sposobu syntezy zapewniającej wielkoskalowe rozmiary; ii) występowanie defektów, które zaburzają unikalne właściwości struktur 2D; iii) wysoka reaktywność skutkująca ograniczoną stabilnością w powietrzu; iv) brak kontroli nad grubością otrzymywanych materiałów. Dla grafenu, h-BN oraz kilku przedstawicieli dichalkogenków metali przejściowych te problemy zostały w znacznej mierze wyeliminowane. Obecnie na świecie trwają intensywne badania nad przezwyciężeniem wyżej wymienionych problemów dla pozostałych materiałów 2D.

Motywację do podjęcia badań opisanych w niniejszej pracy doktorskiej stanowi poszerzenie stanu wiedzy na temat nowego materiału dwuwymiarowego: antymonenu. Chociaż materiał ten znajduje się na scenie naukowej od dekady, to wciąż ograniczona jest wiedza na temat sposobów pozyskiwania jego wielkoskalowych powierzchni. Brak skutecznych metod otrzymywania antymonenu o rozmiarach sięgających centymetrów znacząco utrudnia zarówno badania z użyciem technik uśredniających, jak również jego zastosowanie w urządzeniach codziennego użytku. Z punktu widzenia badań oraz zastosowań szczególnie ważne jest opisanie właściwości antymonenu po utworzeniu kontaktu z wybranym podłożem.

Do chwili obecnej brakuje w literaturze źródeł naukowych opisujących taki kontakt w heterostrukturze antymonen/ferromagnetyk. Zbadanie bariery potencjału znajdującego się na granicy tych dwóch struktur może stanowić wstęp do realizacji filtra spinowego, w którym ferromagnetyk stanowi źródło spinowo spolaryzowanych elektronów „wstrzykiwanych” do antymonenu pełniącego rolę warstwy transportowej. Z naukowego punktu widzenia

realizacja powyższej struktury jest ważna dla badania zjawisk transportu spinowo spolaryzowanych nośników w materiałach 2D, np. anomalnego kwantowego efektu Halla.

Pomimo dużego potencjału aplikacyjnego w elektronice, optoelektronice oraz spintronice, antymonen wciąż oczekuje na zastosowanie w elementach elektronicznych takich jak np. tranzystory. Wytworzenie wielkoskalowego antymonenu na podłożu krzemowym (będącym podstawą obecnej technologii) może przyspieszyć implementację tego materiału w podzespołach elektronicznych. Ponadto, antymonen może być dobrym kandydatem do pełnienia roli warstwy transportowej w ogniwach fotowoltaicznych wykonanych z krystalicznego krzemu.

Kierując się powyższą motywacją, niniejsza rozprawa dotyczy badań syntezy oraz właściwości fizycznych antymonenu na dwóch podłożach – ferromagnetycznym Co/W(110) oraz Si(111)-(6x6)Au. Celem niniejszej pracy doktorskiej jest:

- Wytworzenie wielkoskalowego (rzędu centymetra kwadratowego) antymonenu,
- Zbadanie właściwości fizycznych heterostruktur Sb/Co/W(110) oraz Sb/Si(111)-(6x6)Au.

Zrealizowane badania opierają się na hipotezie badawczej zakładającej, że wielkoskalowy antymonen może tworzyć ferromagnetyczną heterostrukturę z podłożem Co/W(110) oraz pojedynczą, półprzewodnikową warstwę na podłożu Si(111)-(6x6)Au. Co więcej, antymonen może być traktowany jako materiał funkcjonalizujący powierzchnię w celu modyfikacji właściwości fizycznych heterostruktur Co/W(110) oraz Si(111)-(6x6)Au.

Główna część rozprawy doktorskiej została podzielona na cztery rozdziały. Pierwszy z nich, (2. Antymonen) stanowi przegląd literaturowy obecnego stanu wiedzy na temat antymonenu. Informacje zawarte w tej części dotyczą struktury stabilnych odmian alotropowych tego materiału, jak również tych w pełni zależnych od podłoża. W tym rozdziale zawarto również opis głównych metod syntezy tego materiału, które obejmują mikromechaniczną eksfoliację, eksfoliację z użyciem rozpuszczalnika oraz wzrost epitaksjalny. Zwieńczeniem tej części pracy doktorskiej jest scharakteryzowanie właściwości fizycznych antymonenu. Szczególną uwagę poświęcono cechom, których eksperymentalna weryfikacja wciąż jest wyzwaniem, pomimo licznych przewidywań teoretycznych. Część z nich stanowi przedmiot badań niniejszej rozprawy (np. struktura elektronowa oraz właściwości magnetyczne).

Drugi z głównych rozdziałów (3. Aparatura) stanowi opis techniki wiodącej w niniejszej pracy, jaką jest mikroskopia niskoenergetycznych elektronów. W tej części przedstawiono zarówno konstrukcję aparatury, jak i zjawiska fizyczne odpowiedzialne za tworzenie obrazów w mikroskali. Rozdział zawiera również charakterystykę trybów obrazowania użytych w niniejszej pracy: LEEM (*Low Energy Electron Microscopy*), LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) oraz SPLEEM (*Spin Polarized Low Energy Electron Microscopy*). Ostatni podrozdział w sekcji aparaturowej poświęcono technikom uzupełniającym: ARPES

(*Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*), RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*), STM (*Scanning Tunneling Microscopy*), TEM (*Transmission Electron Microscopy*) oraz DFT (*Density Functional Theory*).

Ostatnie dwa główne rozdziały (4. Heterostruktura α -Sb/Co/W(110) i 5. Heterostruktura β -Sb/Si(111)-(6x6)Au) przedstawiają rezultaty prac eksperymentalnych poświęconych syntezie i badaniu właściwości fizycznych heterostruktur złożonych z wielkoskalowego antymonenu na podłożach Co/W(110) oraz Si(111)-(6x6)Au. W tej części zawarto informacje na temat preparatyki podłoży oraz syntezy antymonenu wraz z jej optymalizacją. W przypadku pierwszego podłoża przedstawiono wyniki badań morfologii (LEEM), struktury krystalograficznej (LEED) oraz struktury domen magnetycznych (SPLEEM) Sb/Co/W(110). Rezultaty zawierają również badania nad inżynierią naprężeń wprowadzanych do struktury antymonenu za pomocą warstwy kobaltu o różnej grubości. W przypadku drugiej heterostruktury, Sb/Si(111)-(6x6)Au, wyniki eksperymentalne zostały podzielone na dwie części dotyczące: i) pojedynczej warstwy antymonenu oraz ii) wielowarstwowego antymonenu. W rozdziale zawarto wyniki badań morfologii (LEEM, STM), struktury krystalograficznej (LEED) oraz poszukiwań ferromagnetycznego uporządkowania (SPLEEM). Uzupełnienie badań stanowią mapy oraz symulacje struktury elektronowej (odpowiednio ARPES oraz DFT) i obrazy przekroju poprzecznego przygotowanej heterostruktury (TEM).

Rozprawę doktorską kończy podsumowanie, stanowiące zbiór najważniejszych wniosków wysuniętych na podstawie otrzymanych wyników eksperymentalnych.

2. Antymonen

Mianem antymonenu określa się pojedynczą warstwę atomów Sb. Struktura tego materiału została teoretycznie przewidziana na podstawie obliczeń przeprowadzonych przez profesora S. Zhanga w 2015 roku [1]. Rok później otrzymano antymonen eksperymentalnie z użyciem mikromechanicznej eksfoliacji. Antymonen wyróżnia się na tle innych materiałów dwuwymiarowych za sprawą swoich właściwości. Obejmują one na przykład wysoką stabilność w warunkach otoczenia raportowaną w literaturze [2-4]. W przeciwieństwie do grafenu, pojedyncza warstwa atomów Sb wykazuje obecność przerwy energetycznej, przez co może znaleźć zastosowanie w urządzeniach elektronicznych. Ponadto, zmiana grubości antymonenu umożliwia nie tylko sterowanie szerokością pasma wzbronionego, ale również przejście między przerwą prostą i skośną. Relatywnie duża liczba atomowa Z antymonu skutkuje silnym oddziaływaniem spin-orbita w tym materiale. Właściwość ta umożliwia otrzymanie antymonenu o cechach topologicznego izolatora. Ten stan jest szczególnie atrakcyjny z punktu widzenia badań zjawisk związanych z transportem spinowo spolaryzowanych nośników bez konieczności stosowania zewnętrznego pola magnetycznego. Na podstawie powyższych właściwości uważa się, że antymonen może znaleźć zastosowanie w urządzeniach elektronicznych, optoelektronicznych i spintronicznych.

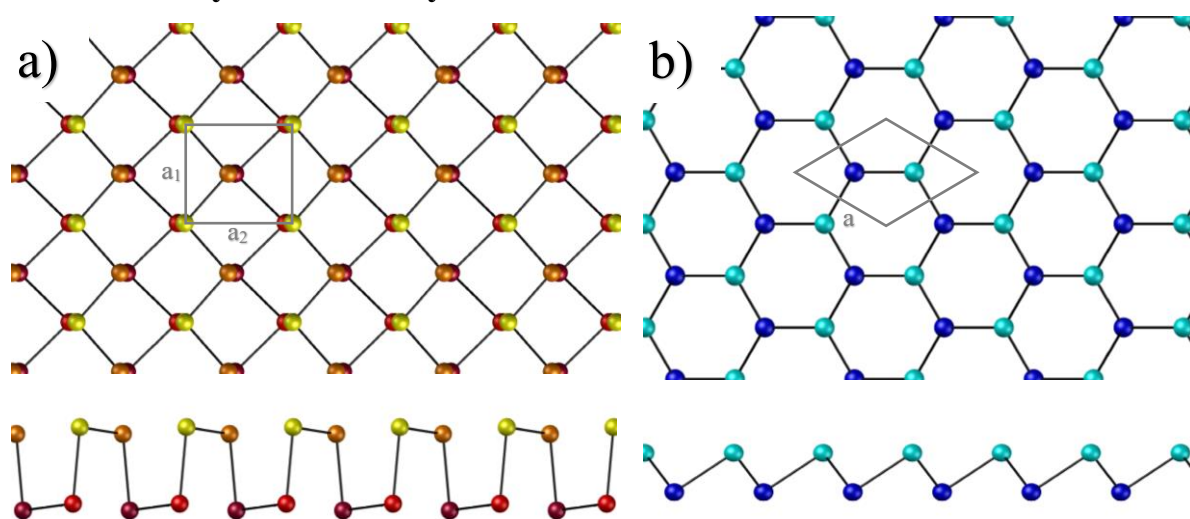
Niniejszy rozdział stanowi przegląd literaturowy przedstawiający dotychczasowy stan wiedzy na temat antymonenu. Pierwszy z podrozdziałów (2.1 Odmiany alotropowe antymonenu) został poświęcony przedstawieniu struktury atomowej antymonenu. W tej sekcji przedstawiono wyniki teoretycznych przewidywań dotyczących stabilnych odmian alotropowych. Eksperymentalne wyniki zawarte w tym rozdziale ujawniły również istnienie innych faz antymonenu, które zdają się być odosobnionymi przypadkami, w pełni zależnymi od podłoża. W niektórych przypadkach zaobserwowano koegzystencję przewidywanych teoretycznie, stabilnych faz antymonenu. Ostatnią część podrozdziału dedykowano możliwym przejściom fazowym między strukturami antymonenu.

Drugi z podrozdziałów (2.2. Synteza antymonenu) charakteryzuje trzy główne metody stosowane dotychczas w celu syntezy antymonenu. Pierwszą z nich jest mikromechaniczna eksfoliacja. Drugą opisaną metodą syntezy antymonenu jest eksfoliacja z użyciem rozpuszczalnika. W tej części opisano wpływ stosowanego rozpuszczalnika, prędkości wirowania (celem oddzielenia antymonenu od rozpuszczalnika) oraz wstępnej syntezy na rozmiar oraz grubość otrzymywanego materiału 2D. Ostatnim z opisanych sposobów jest wzrost epitaksjalny, który jest techniką syntezy używaną w celu otrzymania wyników przedstawionych w niniejszej pracy doktorskiej. Z tego względu szczególną uwagę poświęcono opisowi mechanizmów oraz zjawisk odpowiedzialnych za tworzenie struktury materiałów 2D z użyciem tej metody. W skrócie opisano również przypadki otrzymania poszczególnych faz antymonenu na konkretnych podłożach.

Ostatni podrozdział (2.3. Właściwości antymonenu) dotyczy właściwości oraz wynikających z nich zastosowań antymonenu. Pierwsza część podrozdziału dotyczy struktury elektronowej antymonenu oraz sposobów jej modyfikacji. W drugiej części zawarto dotychczasową wiedzę na temat potencjalnych magnetycznych właściwości antymonenu oraz sposobach na ich wzbudzenie. Podrozdział zamyka opis innych właściwości antymonenu, które zostały przedstawione w literaturze, a nie są rozważane w części eksperymentalnej niniejszej rozprawy doktorskiej.

2.1 Odmiany alotropowe antymonenu

2.1.1 Przewidywania teoretyczne



Rys. 2.1 Struktura atomowa fazy alfa antymonenu (a) oraz beta antymonenu (b) (widok z góry oraz widok z boku) z zaznaczonymi komórkami elementarnymi.

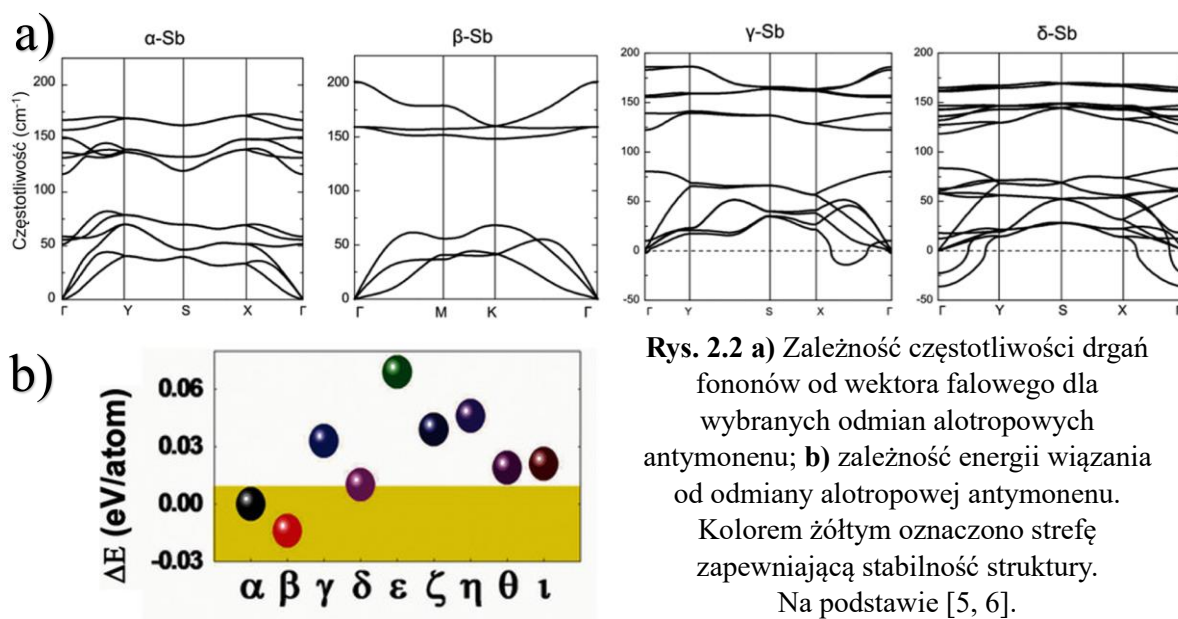
W przypadku materiałów 2D reprezentujących grupę XV układu okresowego, w tym antymonenu, przewidziano 9 odmian alotropowych. Jedynie dwie ze struktur złożonych z atomów Sb są stabilne w warunkach otoczenia [5, 6]. Pierwsza z nich, faza α (α -Sb), przyjmuje prostokątną centrowaną strukturę krystalograficzną (rys. 2.1a). Druga ze stabilnych odmian alotropowych, faza β (β -Sb), wykazuje ułożenie atomów w kształcie plastra miodu (rys. 2.1b). W przeciwieństwie do grafenu, obie wymienione wyżej struktury nie są atomowo płaskie. Faza α -Sb złożona jest z dwóch podsieci. Dodatkowo atomy w obu podsieciach nie są zlokalizowane w jednej płaszczyźnie. W przypadku fazy β -Sb również tworzone są dwie podsieci krystalograficzne, ale atomy należące do każdej z nich ustawione są w płaszczyźnie.

Teoretyczne modele struktur antymonenu należących do tej samej odmiany alotropowej różnią się pod względem rozmiarów komórek elementarnych. Powodem tego są różnice w przybliżeniach użytych do obliczeń. Większość modeli powstaje z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości DFT. W przypadku struktury α -Sb rozmiary komórki elementarnej

zawierają się w przedziale $(4,48 - 5,19) \times (4,04 - 4,36) \text{ \AA}^2$ [7-11]. Dla β -Sb teoretycznie wyznaczone stałe sieci wynoszą od $4.00 \text{ \AA}$ do $4.15 \text{ \AA}$ [5, 12-15]. Wymienione wartości dotyczą wyników otrzymanych dla przypadku modelowania warstwy swobodnej antymonenu, bez uwzględniania podłoża.

Atomy tworzące strukturę antymonenu połączone są pojedynczymi wiązaniami kowalencyjnymi. Z tego powodu nazwa „antymonen” może być myląca dla osób powiązanych z chemią organiczną, gdyż zwyczajowo końcówka „-en” odnosi się w tej dziedzinie do związków chemicznych, w których występują podwójne wiązania. Te z kolei były obecne w pierwszym materiale 2D – grafenie. Nomenklatura wywodząca się od nazwy grafenu została przyjęta również dla innych materiałów 2D, określanych jako xeny (ang. *Xenes*), gdzie „X” odnosi się do symbolu chemicznego pierwiastka tworzącego warstwę dwuwymiarową.

Okazuje się, że pojedyncze wiązania w strukturach α oraz β antymonenu zapewniają stabilność obu materiałów. Zostało to potwierdzone teoretycznie na dwa sposoby: poprzez wyznaczenie krzywej dyspersji fononów oraz obliczenie energii wiązań atomów tworzących materiał 2D.



Rys. 2.2 a) Zależność częstotliwości drgań fononów od wektora falowego dla wybranych odmian alotropowych antymonenu; **b)** zależność energii wiązania od odmiany alotropowej antymonenu. Kolorem żółtym oznaczono strefę zapewniającą stabilność struktury. Na podstawie [5, 6].

W pierwszym przypadku wyznaczono zależność częstotliwości drgań sieci krystalicznej (fononów) od wektora falowego k wzdłuż kierunków wysokiej symetrii badanych struktur. Dodatkowo wartości częstotliwości informują o drganiach fononów w obrębie położeń równowagi. Obecność częstotliwości o ujemnej wartości wskazuje na drgania poza obrębem położeń równowagowych będące wynikiem rekonstrukcji atomów, co świadczy o niestabilności danej struktury. Spośród badanych odmian alotropowych antymonenu jedynie fazy α oraz β nie wykazują ujemnych częstotliwości drgań fononów (rys. 2.2a).

Druga metoda odnosi się do wyznaczenia energii wiązania między atomami rozmieszczonymi w przestrzeni w sposób odpowiadający danej odmianie alotropowej. Wyniki przedstawione na rys. 2.2b wskazują, że w zakresie energetycznym gwarantującym stabilność znajdują się zarówno fazy α jak i β . Energia wiązania w strukturze β -Sb jest o 0,014 eV/atom mniejsza od energii wiązań α -Sb [6]. Ze względu na to przewiduje się, że faza β może być w nieznacznym stopniu bardziej preferowana przez atomy Sb podczas tworzenia struktury antymonenu.

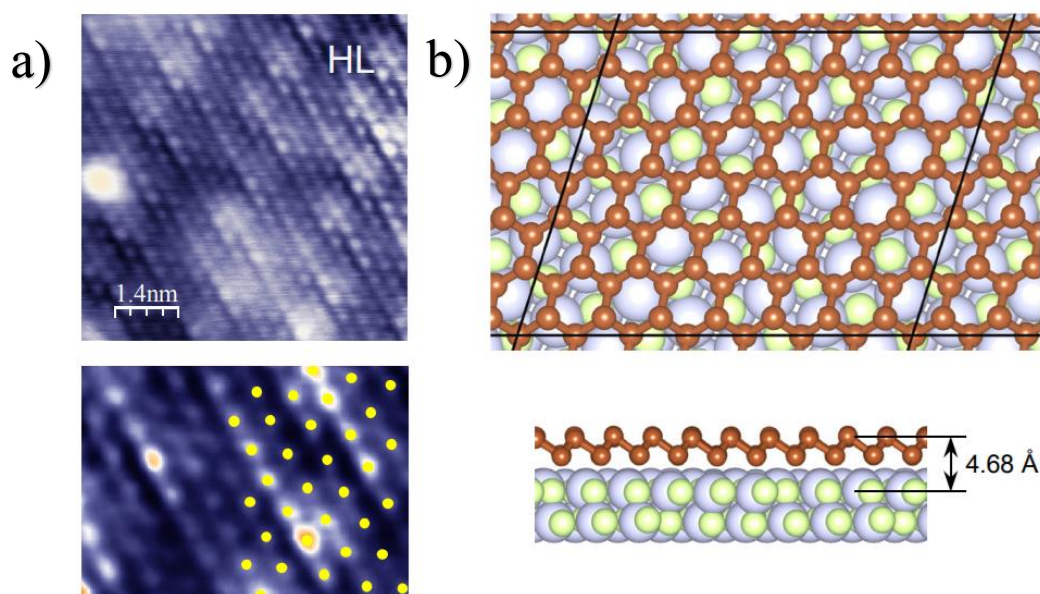
2.1.2. Odmiany alotropowe otrzymane eksperymentalnie

Teoretycznie wyznaczone modele materiałów dwuwymiarowych najczęściej odnoszą się do warstw atomowych zawieszonych w próżni. Wyniki eksperymentalne mogą znacznie odbiegać od teoretycznych, ze względu na oddziaływanie z podłożem (stanowiącym źródło naprężeń, efektu bliskości, przepływu ładunków elektrycznych), na którym został wytworzony materiał 2D. Siły te najczęściej są spowodowane niedopasowaniem sieci krystalograficznych obu struktur. Rozbieżności między danymi teoretycznymi, a eksperymentalnymi mogą wynikać również z grubości antymonenu. Chociaż materiały dwuwymiarowe charakteryzują się silnymi wiązaniami kowalencyjnymi występującymi w płaszczyźnie oraz słabymi wiązaniami (na przykład van der Waalsa) w kierunku normalnym do powierzchni, to nawet nieznaczne naprężenia wynikające z obecności kolejnej warstwy mogą wpłynąć na parametry sieci krystalograficznej.

Ważnym czynnikiem promującym powstanie konkretnej odmiany alotropowej jest symetria krystalograficzna oraz rodzaj podłoża. Chociaż w literaturze najczęściej można znaleźć informacje dotyczące tworzenia fazy α oraz β antymonenu na podłożach o kolejno, prostokątnej i heksagonalnej symetrii, to wyjątkowe przypadki opisują również tworzenie nowych, nieprzewidzianych teoretycznie faz.

Przykładem takiej odmiany alotropowej jest zniekształcona heksagonalna struktura dH-antymonenu (rys. 2.3) (dH - *distorted heksagonal*) [16]. Autorzy pracy opisują tę fazę jako połowę warstwy α -antymonenu. Została ona wytworzona podczas syntezy α -Sb na powierzchni SnSe o heksagonalnej symetrii. Obniżając temperaturę syntezy autorzy byli w stanie ograniczyć drogę dyfuzji atomów Sb na powierzchni podłoża, przez co doszło do utworzenia fazy dH-antymonenu. Chociaż materiał ten przypomina fazę β -Sb, to posiada szereg cech odróżniających go od tej struktury. Pierwszą z nich jest zniekształcenie dH-antymonenu względem β -Sb, powodujące zaburzenie symetrii sieci krystalograficznej, co z pewnością przekłada się na odmienne właściwości elektronowe tego materiału. Drugą cechą jest metastabilność fazy dH potwierdzona przez fluktuacje struktury zaobserwowane przez autorów skaningowym mikroskopem tunelowym. Kolejną różnicę stanowi niekonwencjonalnie duża odległość między warstwami wynosząca 4,9 Å. Dla β -antymonenu wartość ta wynosi

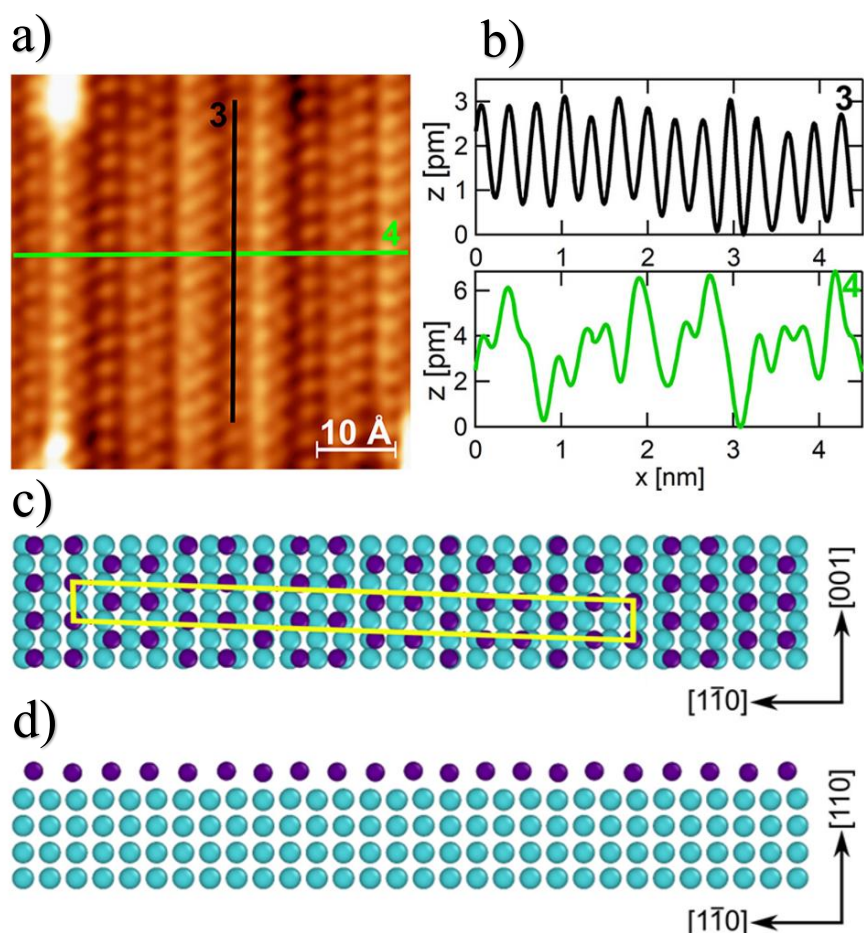
ok. 4,0 Å [17]. Odmiana alotropowa dH-antymonenu jest niestabilną strukturą i łatwo może zostać przekształcona w α -antymonen za pomocą wygrzewania osadzonej warstwy atomów Sb.



Rys. 2.3 a) Obraz STM warstwy dH-Sb/SnSe (górze) oraz zbliżenie z zaznaczonymi pozycjami atomów (dół). $U = -1,3$ V; $I_t = 1$ nA; **b)** widok z góry oraz z boku na model DFT warstwy dH-antymonenu (pomarańczowe okręgi) zoptymalizowanej dla podłoża SnSe (biało-żółte okręgi) [16].

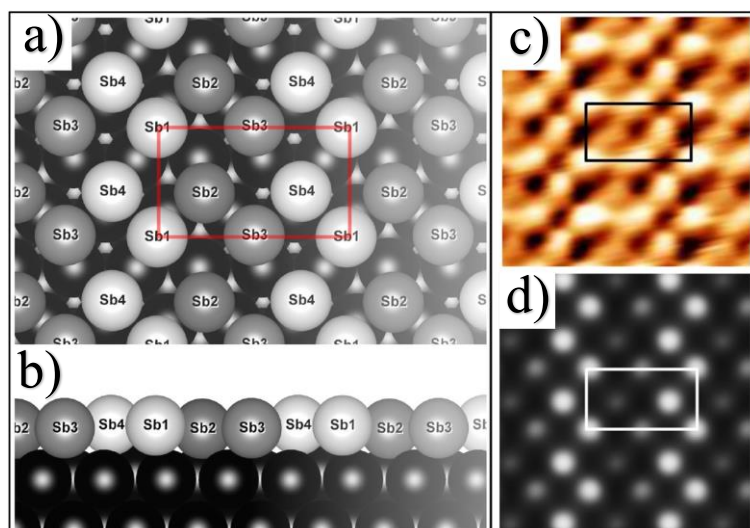
Kolejną niekonwencjonalną strukturą złożoną z atomów Sb jest odmiana alotropowa utworzona na podłożu W(110). Jej wzrost epitaksjalny przypomina tworzenie warstwy zwilżającej, stąd oznaczana jest przez autorów WL-Sb (WL-Sb – *wetting layer Sb*). Ten materiał o grubości jednej warstwy atomowej wyróżnia się przede wszystkim ogromnych rozmiarów komórką elementarną oraz atomowo płaską budową. Obrazy STM wskazują na strukturę krystalograficzną w postaci łańcuchów atomowych o rozmiarach komórki elementarnej wynoszących $3,1 \times 47$ Å² (rys. 2.4a) [18]. Druga z wartości odpowiada odległości między piętnastoma łańcuchami atomowymi Sb. Profile wysokości (rys. 2.4b) wykonane wzdłuż linii zaznaczonych na rys. 2.4a wskazują na odległości między atomami tworzącymi łańcuch równe 3,1 Å. Z kolei odległości między łańcuchami pozostają zmienne w zakresie od 2,5 Å do 3,6 Å.

Istnienie tej nowej fazy Sb zdaje się być w pełni uzależnione od podłoża. Wskazuje na to dopasowanie do sieci krystalograficznej wolframu – struktury jednowymiarowe Sb ułożone są równoległe do kierunku W[001] (rys. 2.4c), natomiast odległość między tworzącymi je atomami odpowiada dystansowi między rzędami atomowymi wolframu (3,165 Å). Ponadto warstwa antymonenu jest silnie związana z podłożem, o czym świadczy wysoka temperatura desorpcji oraz obliczenia DFT ujawniające energię wiązań między atomami Sb i W wynoszącą 1,6 eV.



Rys. 2.4 a) Obraz STM warstwy WL-Sb/W(110). $U = -1.2$ V, $I = 50$ pA; b) profile wysokości wykonane wzdłuż linii oznaczonych na obrazie (a); c-d) modele DFT warstwy WL-Sb (fioletowe okręgi) na W(110) (turkusowe okręgi) z zaznaczoną komórką elementarną WL-Sb oraz kierunkami krystalograficznymi wolframu widziane z góry (c) oraz z boku (d). Na podstawie [18].

Poszukując związku tej nowej struktury ze znanymi odmianami alotropowymi antymonenu ważny jest fakt, iż jej gęstość atomowa odpowiada równo połowie gęstości atomowej fazy α -antymonenu. W połączeniu z płaską budową (rys. 2.4d) nasuwa się wniosek, że utworzona struktura stanowi jedną podsieć warstwy α -antymonenu. Możliwość tę wyklucza przede wszystkim nieproporcjonalnie duża różnica w rozmiarach oraz symetrii komórek elementarnych obu faz oraz wysoka stabilność nowej odmiany alotropowej (połówki warstw zazwyczaj wykazują metastabilność, ulegając przejściom fazowym w kompletne struktury). Chociaż ten materiał dwuwymiarowy jest tworzony w ultrawysokiej próżni, to pozostaje stabilny na powietrzu, co ułatwia zarówno jego badanie (przenoszenie między aparaturami), jak i potencjalne zastosowanie w różnego rodzaju urządzeniach.

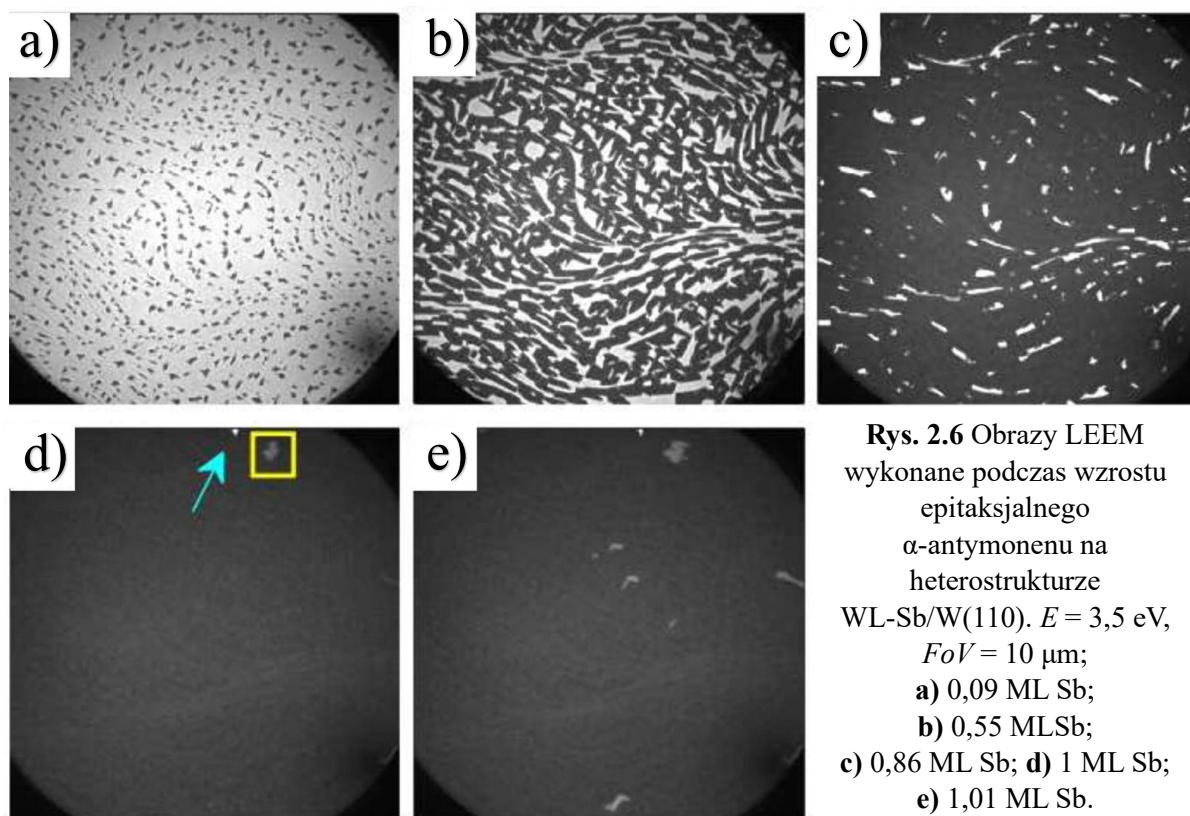


Rys. 2.5 a-b) Model DFT wykonany dla systemu Sb/Au(111) widziany z góry (a) oraz z boku (b); **c)** obraz STM heterostruktury Sb/Au(111). $U = 0,5$ V, $I_t = 0,9$ nA; **d)** symulacja DFT obrazu STM heterostruktury Sb/Au(111) [19].

Antymon znany jest z wysokiej tendencji do tworzenia stopów z metalami szlachetnymi. Ta właściwość zazwyczaj skutecznie wyklucza monokryształy złota, srebra i platyny z kandydatur na podłoże podczas syntezy antymonenu, choć czasami stop z udziałem antymonu skutecznie pasywuje powierzchnię tych materiałów. Skutkiem tego, związek zawierający Sb może stanowić podłoże odpowiednie do wzrostu antymonenu [19]. Cantero i in. zauważyli, że podczas osadzenia atomów Sb na podłoże Au(111) w ilości ok. 0,5 ML (ang. *monolayer* - monowarstwa) powstaje AuSb₂. Podczas wypełniania pełnej monowarstwy, stop przekształca się w nową fazę antymonenu. Komórka elementarna tej odmiany alotropowej posiada prostokątną symetrię o rozmiarach $9,5 \times 5 \text{ \AA}^2$. Wartości te są współmierne z siecią krystalograficzną podłoża. Są odpowiednio o 3, oraz $\sqrt{3}$, razy większe niż rozmiary komórki elementarnej Au(111). W powstałym układzie sieć krystalograficzna antymonenu zorientowana jest równolegle z kierunkiem krystalograficznym Au[-101]. Nowa struktura antymonenu posiada 4 atomy w komórce elementarnej ułożone na różnych wysokościach (rys. 2.5a-b). Model DFT przedstawiony na rys. 2.5b wskazuje, że atom Sb2 ułożony jest najbliżej powierzchni podłoża. W odniesieniu do jego położenia ($z_{Sb2} = 0$), pozostałe atomy znajdują się na wysokościach: $z_{Sb1} = 0,15 \text{ \AA}$, $z_{Sb3} = 0,03 \text{ \AA}$, $z_{Sb4} = 0,17 \text{ \AA}$. Charakterystyczne pofałdowanie struktury antymonenu jest widoczne jako różnice w intensywności między atomami Sb na obrazie STM (rys. 2.5c). Porównanie z symulacją obrazu STM, będącą wynikiem obliczeń DFT, potwierdza zgodność badań teoretycznych z eksperymentalnymi (rys. 2.5d). Chociaż struktura nowej fazy antymonenu na pierwszy rzut oka przypomina strukturę α -antymonenu, to zarówno stałe sieciowe, jak i znacznie mniejsze pofałdowanie wyklucza tożsamość tych dwóch odmian alotropowych.

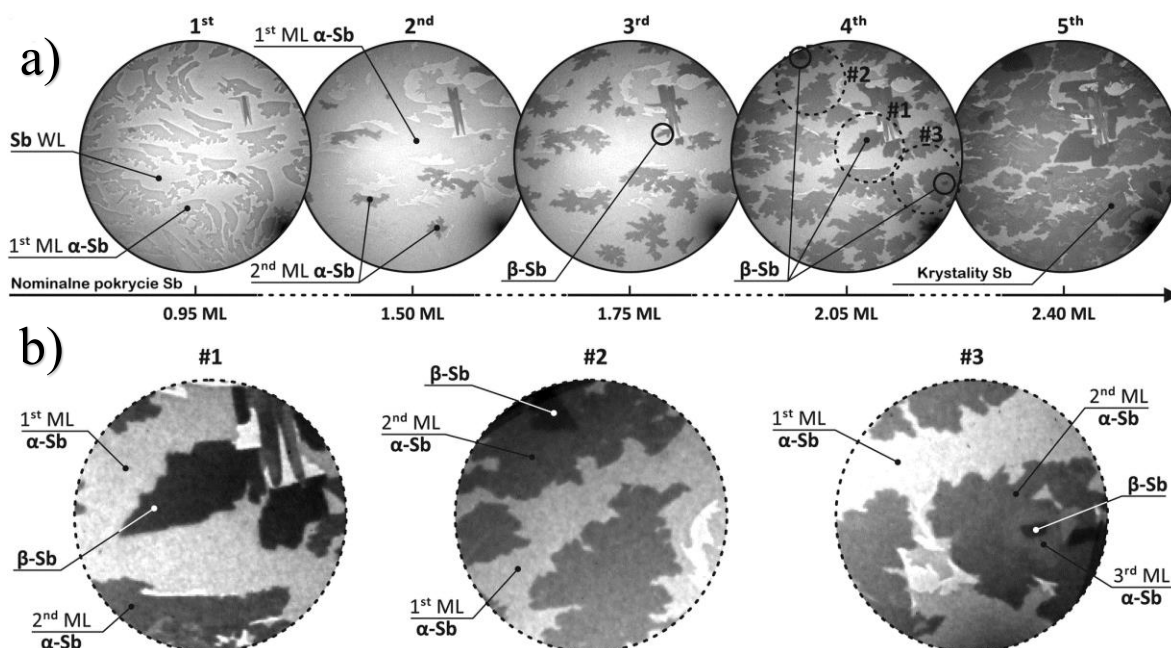
2.1.3. Koegzystencja odmian alotropowych

Konsekwencją minimalnej różnicy w stabilności faz α - oraz β -antymonenu może być ich równoczesne formowanie w różnych miejscach tego samego podłoża, następujące wskutek lokalnych fluktuacji warunków syntezy. W rezultacie udział tych dwóch faz w całościowej strukturze otrzymanego materiału można kontrolować poprzez sterowanie termodynamicznymi parametrami procesu syntezy.



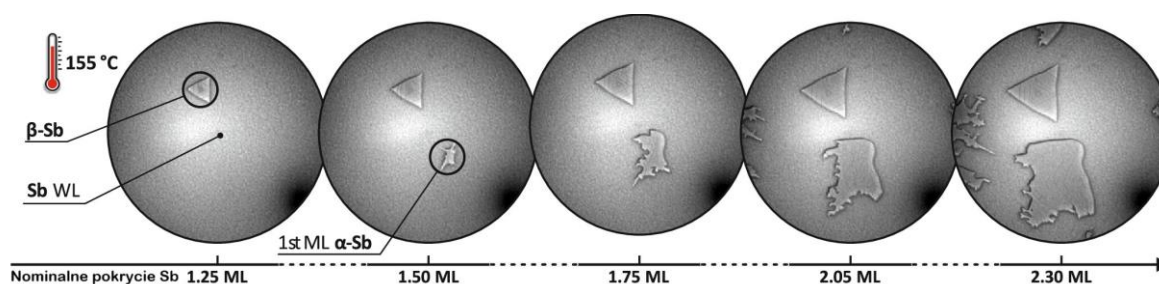
Przykładem promowania konkretnej fazy antymonenu za pomocą sterowania warunkami termodynamicznymi jest dobór temperatury syntezy. W poprzednim rozdziale opisany został przypadek osobliwej odmiany alotropowej antymonenu przyjmującej postać łańcuchów atomowych Sb na podłożu W(110). Jak się okazuje, pasywuje ona powierzchnię wolframu na tyle, aby umożliwić wzrost α - oraz β -antymonenu. W procesie dwuetapowej syntezy antymonenu możliwe jest uzyskanie monowarstwy α -antymonenu sięgającej rozmiarami nawet cm^2 [20]. Pierwszy krok wytwarzania takiej warstwy obejmuje osadzenie Sb z fazy gazowej w ilości 0,1 ML w temperaturze 353 K. Powoduje to utworzenie małych wysp w polu widzenia (FoV – *Field of View*), o rozmiarach ok. 100-200 nm (rys. 2.6a). Następnie temperatura podłoża jest zwiększana do 423 K, a osadzanie Sb jest kontynuowane aż do pokrycia odpowiadającego 1 ML (rys. 2.6b-e). Po wypełnieniu pełnej monowarstwy, na powierzchni próbki wciąż można dostrzec miejsca niepokryte przez α -antymonen (niebieska

strzałka na rys. 2.6d) mimo rozpoczęcia wzrostu kolejnej warstwy Sb (zaznaczonej żółtą ramką na rys. 2.6d) [20].



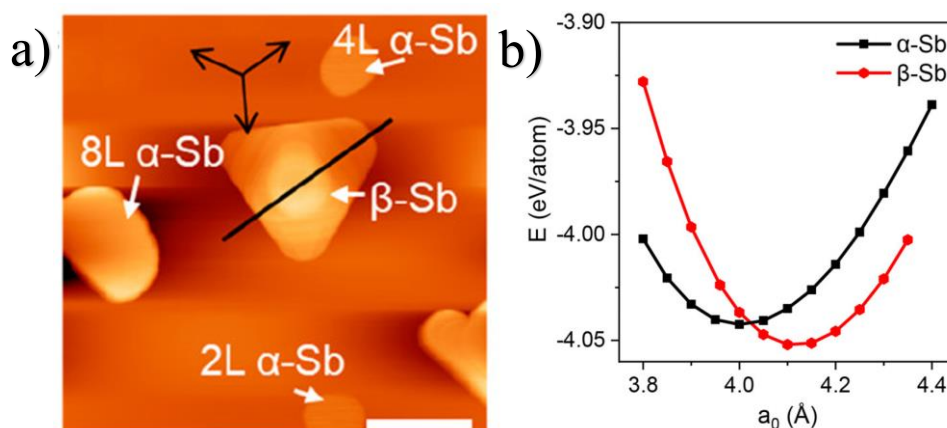
Rys. 2.7 a) Obrazy LEEM wykonane podczas wzrostu epitaksjalnego heterostruktur antymonenu na powierzchni WL-Sb/W(110) w temperaturze 400 K (góra); b) powiększenia miejsc zaznaczonych na czwartym obrazie w serii (a). $E = 6.75$ eV, $FoV = 10$ μm . Na podstawie [21].

Na tym samym podłożu można otrzymać również heterostrukтуры α - oraz β -antymonenu [21]. Utrzymując stałą temperaturę podłoża o wartości ok. 400 K, podczas osadzania atomów Sb można zaobserwować formowanie wysp złożonych z wielowarstwowego α -antymonenu. Na niektórych z nich można zauważyć powstawanie wysp różniących się kontrastem (rys. 2.7a). Interpretacja obrazów LEED [21] pozwala na ich identyfikację jako β -antymonenu. Wzrost lateralny tej odmiany alotropowej zauważono na różnych grubościach α -antymonenu (rys. 2.7b), jednakże β -Sb zawsze pozostaje w mniejszości względem fazy α -Sb.



Rys. 2.8 Obrazy LEEM wykonane podczas wzrostu epitaksjalnego heterostruktur antymonenu na powierzchni WL-Sb/W(110) w temperaturze 430 K. $E = 1$ eV, $FoV = 4$ μm . Na podstawie [22].

Przeprowadzając depozycję Sb w temperaturze 430 K na podłożu W(110) można zaobserwować wzrost izolowanych wysp α - oraz β -antymonenu (rys. 2.8) [22]. Wyspy β -antymonenu tworzą się bezpośrednio na fazie Sb złożonej z łańcuchów atomowych. Morfologia β -Sb znacznie odbiega od zaobserwowanej podczas wzrostu na α -antymonienie. W tym przypadku β -antymonen wykazuje wyraźny, trójkątny kształt odzwierciedlający trójkrotną oś symetrii struktury plastra miodu. Co więcej, niemożliwe jest otrzymanie pojedynczej warstwy β -antymonenu bezpośrednio na łańcuchach atomowych Sb – wzrost wyspy następuje zawsze w postaci trójwymiarowej piramidy. Linie na wyspie β -antymonenu (rys. 2.8) reprezentują stopnie między tarasami o wysokości jednego atomu. Podobnie jak w przypadku syntezy w mniejszej temperaturze, odmiana alotropowa β -antymonenu pozostaje w mniejszości względem wysp α -antymonenu. Rozmiary pierwszej z wymienionych zazwyczaj nie przekraczają 5 μm zanim połączą się z wyspami α -antymonenu. Ich ograniczony rozmiar lateralny wynika z trójwymiarowego wzrostu.

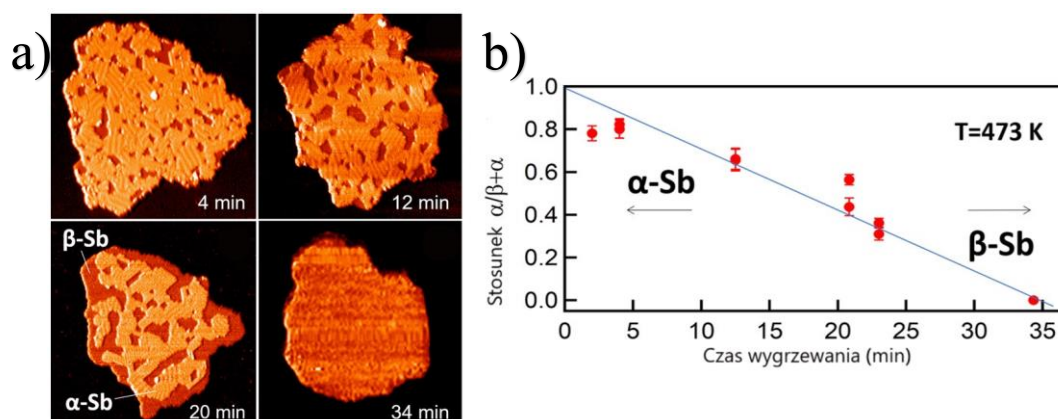


Rys. 2.9 a) Obraz STM przedstawiający koegzystencję izolowanych wysp α - oraz β -antymonenu o różnych grubościach na podłożu HfTe_2 . $U = 1$ V, $I_t = 0,1$ nA. Pasek skali: 2 nm; **b)** Wykres zależności energii formowania odmian alotropowych antymonenu od stałej sieci podłoża heksagonalnego [23].

Drugim przykładem kontroli nad formowaniem wybranej fazy Sb za pomocą podłoża o tej samej symetrii jest inżynieria naprężeń. Autorzy pracy poświęconej temu tematowi [23] przebadali wzrost epitaksjalny antymonenu na szeregu podłoży o tej samej, heksagonalnej symetrii, lecz różnych stałych sieci. Uzupełniając dane eksperymentalne o wiedzę literaturową oraz obliczenia teoretyczne stwierdzili, że formowanie danej fazy antymonenu zależne jest od niedopasowania sieci krystalograficznej podłoża względem tworzonego materiału 2D. W pracy eksperymentalnej użyte zostały podłoża TiSe_2 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 oraz HfTe_2 . Selekcja kryształów zawierających selen oraz tellur jest nieprzypadkowa – w powyższych związkach pierwiastki te powodują pasywację powierzchni poprzez wysycenie wolnych wiązań pochodzących od pozostałych składowych stechiometrycznych. W ten sposób wykluczono wpływ wiązań

chemicznych między tworzoną warstwą a podłożem, gdyż we wszystkich przypadkach antymonen związany jest poprzez siły van der Waalsa. W przypadku podłoży TiSe_2 , MoTe_2 [24] i WTe_2 [25], których stała sieci nie przekracza $4,03 \text{ \AA}$, antymonen przyjmował fazę α . Dla podłoży o stałej sieci przekraczającej tę wartość - PdTe_2 [26], Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 – atomy Sb tworzyły fazę β . Na podłożu HfTe_2 o stałej sieci $3,97 \text{ \AA}$ zaobserwowano współistnienie obu wymienionych odmian alotropowych antymonenu. W tym przypadku udział obu faz w całościowej strukturze materiału mógł być sterowany za pomocą temperatury syntezy – poniżej 340 K tworzona była wyłącznie faza α , natomiast w przedziale $340 \text{ K} - 360 \text{ K}$ zauważono dodatkowo obecność wysp fazy β (rys. 2.9a). Górna wartość przedziału temperaturowego odpowiadała desorpcji atomów Sb z podłoża. Na podstawie danych uzyskanych z eksperymentu oraz wiedzy literaturowej autorzy byli w stanie przeprowadzić obliczenia przedstawiające zależność energii formowania poszczególnych faz antymonenu od stałej sieci podłoża o symetrii heksagonalnej (rys. 2.9b). Wskazują one, że $\alpha\text{-Sb}$ posiada minimum energii formowania dla stałej sieci podłoża wynoszącej $4,0 \text{ \AA}$, natomiast $\beta\text{-Sb}$ wykazuje największą stabilność, gdy parametr ten wynosi $4,12 \text{ \AA}$. Podłoże o stałej sieci około $4,03 \text{ \AA}$ jest odpowiednie dla syntezy obu odmian alotropowych antymonenu.

2.1.4. Przejścia fazowe



Rys. 2.10 a) Obrazy STM odmian alotropowych antymonenu na podłożu Bi_2Se_3 na różnych etapach wygrzewania w 473 K . $U = 1 \text{ V}$, $I_t = 2 \text{ nA}$ ($100 \times 100 \text{ nm}^2$); b) wykres zależności stosunku faz ($\alpha/(\alpha+\beta)$) od czasu wygrzewania w temperaturze 473 K . Na podstawie [17].

Kolejną konsekwencją minimalnej różnicy w stabilności odmian alotropowych antymonenu jest podatność na wystąpienie przejść fazowych. Zjawisko to zaobserwowano w przypadku antymonenu wytworzonego na podłożu Bi_2Se_3 [17]. Otrzymana struktura $\alpha\text{-Sb}$ przechodzi w $\beta\text{-Sb}$ podczas wygrzewania w 473 K przez ok. 30 min. Obrazy otrzymane za pomocą STM przedstawiają wyspy antymonenu w poszczególnych etapach wygrzewania (rys. 2.10a). Empirycznie otrzymana charakterystyka przedstawiona na obrazie rys. 2.10b potwierdza zwiększający się udział fazy β w całościowej strukturze antymonenu.

Obserwowane przejście fazowe wynika z różnych warunków brzegowych opisujących potencjały termodynamiczne podczas procesów depozycji i wygrzewania warstwy antymonenu. Podczas syntezy układ termodynamiczny stanowi podłoże o stałej powierzchni oddziałujące z gazowym rezerwuarem atomów Sb. W takim przypadku energia formowania antymonenu przypadająca na powierzchnię jest definiowana za pomocą potencjału Landaua:

$$f_A(\mu) = \frac{U - TS - \mu N}{A} \quad (2.1)$$

gdzie:

U – energia wewnętrzna układu [eV];

T – temperatura [K];

S – entropia [$\frac{eV}{K}$];

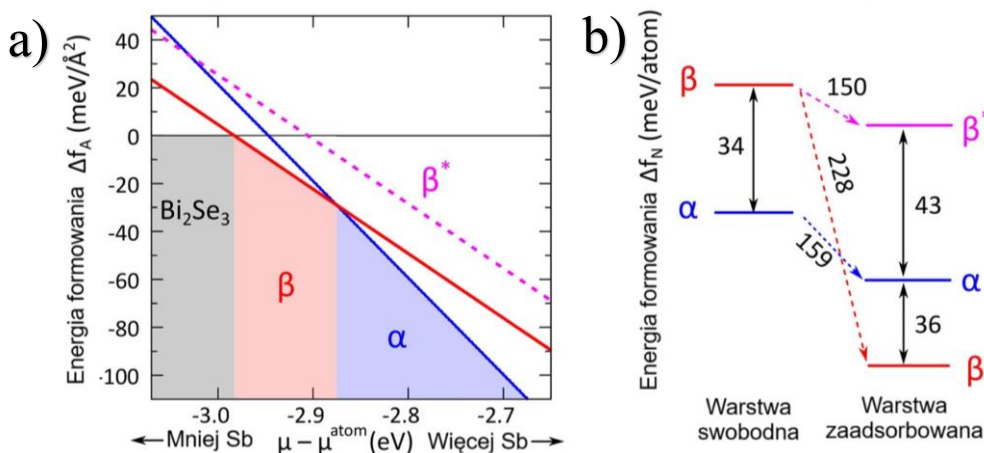
μ – potencjał chemiczny Sb [eV/atom];

N – liczba atomów Sb [atom];

A – powierzchnia podłoża [$\text{\AA}^2$];

Podczas osadzania atomów Sb temperatura, potencjał chemiczny oraz powierzchnia podłoża są stałe. Odmienne prezentuje się sytuacja podczas wygrzewania gotowej warstwy antymonenu. Podczas grzania temperatura ulega zmianie, natomiast liczba atomów Sb (N) pozostaje stała. Powierzchnia podłoża nie jest rozważana, gdyż w trakcie wygrzewania podłoże jest pokryte całkowicie warstwą Sb. W tym przypadku energia formowania antymonenu rozważana jest jako przypadająca na atom i jest definiowana poprzez energię swobodną:

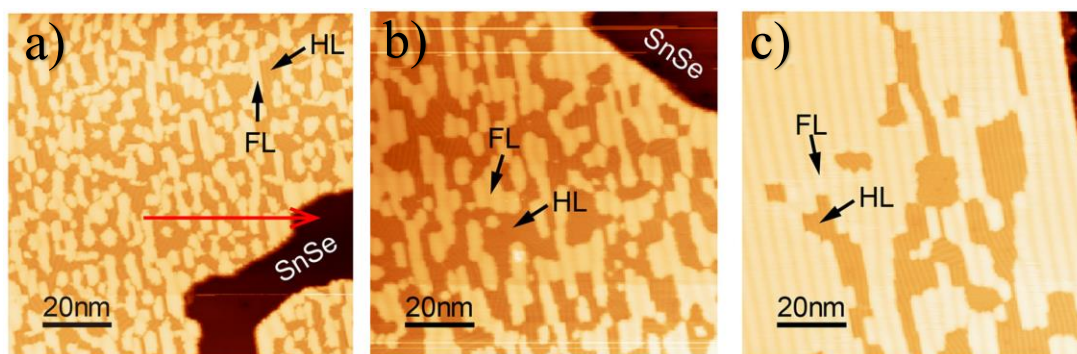
$$f_N = \frac{U - TS}{N} \quad (2.2)$$



Rys. 2.11 Energie formowania odmian alotropowych antymonenu na Bi₂Se₃: **a)** w zależności od liczby deponowanych atomów Sb podczas syntezy; **b)** podczas wygrzewania w 473 K dla warstwy swobodnej i zaadsorbowanej. Na podstawie [17].

Na podstawie powyższych zależności autorzy pracy opisali energie formowania dla trzech odmian antymonenu: fazy α , fazy β współmiernej z podłożem, oraz niewspółmiernej względem podłoża fazy β^* . Na rys. 2.11a przedstawiono zależność energii formowania poszczególnych faz od zawartości atomów Sb w gazowym rezerwuarze. Przypadek ten dotyczy procesu osadzania antymonenu na podłożu. Wyniki wskazują, że w warunkach najbliższych eksperymentowi (wysoka zawartość Sb w rezerwuarze gazowym) najmniejsza energia formowania (największa stabilność) odpowiada fazie α antymonenu. Faza β wykazuje większą stabilność jedynie w wąskim zakresie zawartości atomów Sb. Niewspółmierna faza β^* pozostaje niestabilna niezależnie od warunków termodynamicznych. Powyższe wnioski pozostają w zgodzie z danymi eksperymentalnymi – po depozycji Sb na podłożu można zauważyć warstwę antymonenu zdominowaną przez fazę α , z nieznacznym wkładem jednodomenowej fazy β (rys. 2.10a).

Podczas wygrzewania energia formowania poszczególnych faz antymonenu zależy od czynników takich jak energie kohezji, naprężenia, oddziaływania z podłożem. Z tego powodu autorzy uznali za słuszne porównać relatywne energie formowania faz antymonenu dla warstwy swobodnej oraz zaadsorbowanej na podłożu (rys. 2.11b). Różnicę między tymi dwoma przypadkami stanowi uwzględnienie w obliczeniach energii oddziaływania z podłożem. Faza α antymonenu jest bardziej stabilna podczas tworzenia swobodnej warstwy atomowej - posiada energię formowania niższą o 34 meV/atom niż faza β . Po uwzględnieniu czynnika odpowiedzialnego za oddziaływanie z podłożem okazuje się, że to faza β jest bardziej stabilna, gdyż faza α wykazuje energię formowania wyższą o 36 meV/atom. Wynika z tego, że energia oddziaływania z podłożem odgrywa istotną rolę w obliczeniach, obniżając parametr odpowiedzialny za stabilność fazy β o 70 meV/atom. Niewspółmierna faza β^* wykazuje najwyższą energię formowania. Oznacza to, że warunkiem stabilności struktury plastra miodu Sb jest orientacja zgodna ze strukturą krystalograficzną podłoża.



Rys. 2.12 Obrazy STM odmian alotropowych antymonenu (FL – α -antymonen, HL – dH-antymonen) na podłożu SnSe. $U = 3$ V, $I_t = 100$ pA (100×100 nm²);
a) po depozycji 0,5 ML Sb na SnSe w 350 K; **b)** po wygrzaniu w 350 K przez 10 minut;
c) po wygrzaniu w 350 K przez 30 minut [16].

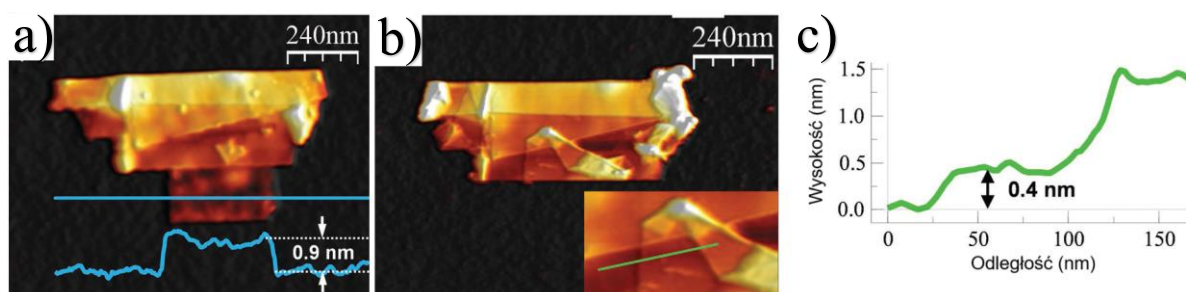
Przejście fazowe zaobserwowano również w przypadku syntezy antymonenu na podłożu SnSe [16]. Dotyczy ono przejścia ze struktury dH-antymonenu do struktury α -antymonenu. Podobnie jak w przypadku antymonenu na Bi_2Se_3 , tutaj również przejście fazowe wymuszane jest poprzez wygrzewanie gotowej warstwy atomowej (rys. 2.12). Autorzy, opierając się na obliczeniach DFT, zaproponowali dwa mechanizmy przejścia ze zniekształconej struktury heksagonalnej do struktury prostokątnej α -antymonenu. Są one tożsame z wynikami opisywanymi dla przypadku przejścia fazowego antymonenu na Bi_2Se_3 [17].

2.2. Synteza antymonenu

2.2.1. Eksfoliacja

2.2.1.1. Mikromechaniczna eksfoliacja

Mikromechaniczna eksfoliacja jest pionierską metodą, która zapoczątkowała badania nad materiałami dwuwymiarowymi. Pierwszy przypadek zastosowania tego sposobu syntezy posłużył pozyskaniu grafenu z grafitu [27]. Autorzy odrywali kawałki grafitu za pomocą taśmy klejącej, którą następnie składali na pół w taki sposób, aby cienkie warstwy węgla znajdowały się między jej warstwami. W kilkunastu cyklach składania i rozkładania taśmy izolowano kolejne, coraz cieńsze warstwy grafenu. Kolejne etapy mikromechanicznej eksfoliacji obejmują identyfikację grubości warstwy oraz przeniesienie materiału na wybrane podłoże.

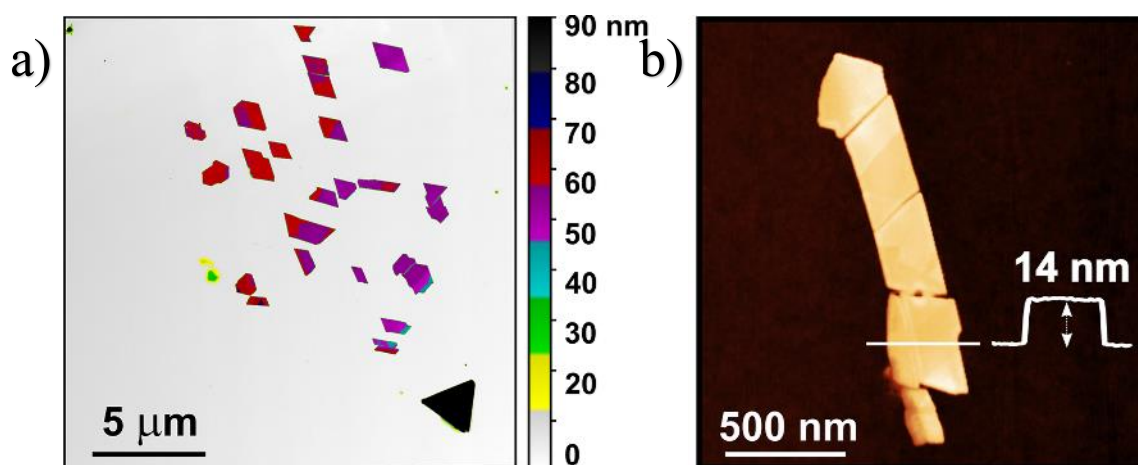


Rys. 2.13 Obrazy AFM przedstawiające płatek antymonenu przed (a) i po (b) zgięciu pojedynczej warstwy atomowej wraz z analizą wysokości; c) profil wysokości wykonany wzdłuż zielonej linii na obrazie (b). Na podstawie [2].

Mikromechaniczna eksfoliacja w przypadku antymonenu wykazuje niską (w porównaniu do grafenu) wydajność. Płatki antymonenu, otrzymywane oraz przenoszone za pomocą taśmy klejącej, charakteryzowały się rozmiarami poniżej mikrometra oraz grubością znacznie większą niż kilka warstw atomowych. Powodem tego są znacznie silniejsze oddziaływania międzywarstwowe w antymonie, niż w graficie. Zastosowanie dwuetapowego przenoszenia z użyciem lepkosprężystego, pośredniego podłoża poskutkowało większymi rozmiarami lateralnymi (powyżej mikrometra) o mniejszej grubości (rys. 2.13a). Zastosowanie

mikroskopii sił atomowych AFM (*Atomic Force Microscopy*) pozwoliło na zidentyfikowanie płatków o obszarach wykazujących grubość jednej warstwy atomowej (rys. 2.13b-c). W celu jej identyfikacji warstwa antymonenu została zgięta w sposób widoczny na rys. 2.13b, aby wyeliminować wpływ oddziaływania między antymonem, a podłożem.

Autorzy innej z prac [28] postanowili zastosować podejście przeciwdziałające silnemu oddziaływaniu między warstwami atomowymi w antymonie. Zamiast standardowej taśmy klejącej użyto folii samoprzylepnej o wysokiej przyczepności w celu oderwania warstwy kryształu Sb. Uzyskany materiał został następnie eksfoliowany w kilku cyklach poprzez przyklejanie oraz odrywanie z użyciem drugiego kawałka folii samoprzylepnej. Po zakończeniu procesu, produkt w postaci cienkich warstw antymonenu został przeniesiony z użyciem lepkosprężystego podłoża pośredniego na heterostrukturę SiO_2/Si . Zastosowanie folii samoprzylepnej pozwoliło autorom na uzyskanie większej liczby płatków antymonenu. Co więcej, na rys. 2.14a można zauważyć, że otrzymany materiał 2D posiadał dobrze zdefiniowane kształty rombów, trójkątów i trapezów. Wskazuje to na wysoką jakość próbek, które morfologią odzwierciedlają trzykrotną oś symetrii struktury krystalograficznej fazy β -antymonenu. Grubość materiału wysoce przekracza kilka warstw atomowych, osiągając średnio ok. 50 nm, co odpowiada wysokości kilkudziesięciu warstw Sb. Ze względu na kruchość antymonu, średni rozmiar płatków wynosi ok. 1-2 μm . Na powiększonym obrazie pochodzącym z mikroskopu AFM (rys. 2.14b) widać, że płatki posiadają charakterystyczne przełamania pod kątem 60° lub 120° względem krawędzi materiału, które wpływają na jakość oraz rozmiar antymonenu.



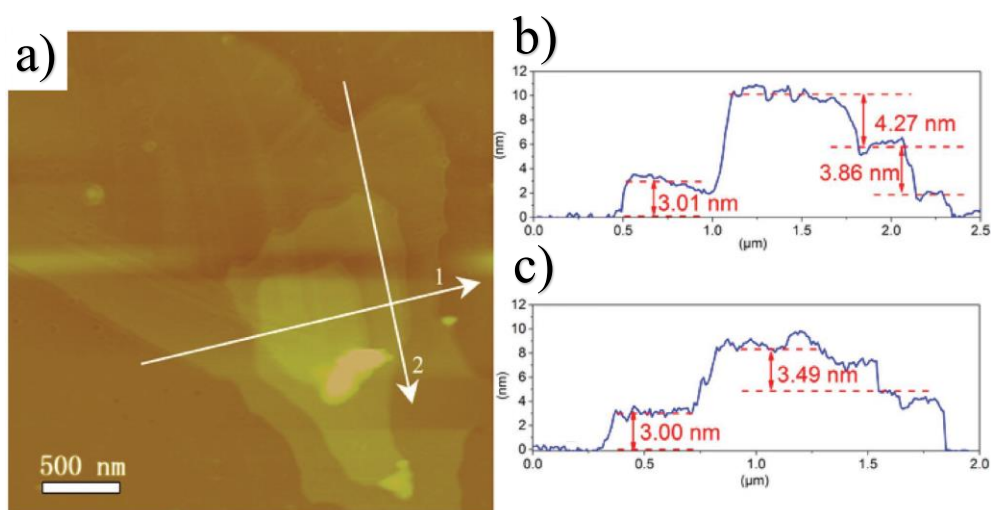
Rys. 2.14 Obrazy AFM przedstawiające płatki antymonenu o różnej grubości (a) oraz pojedynczy płatek antymonenu wraz z profilem wysokości (b) [28].

Dotychczas opublikowano jedynie wyżej wymienione przypadki antymonenu otrzymanego z użyciem mikromechanicznej eksfoliacji. Zaletą tej metody jest jej prostota oraz wysokiej jakości próbki. Ten sposób syntezy doskonale sprawdza się w celach badawczych, nie wykraczając poza skalę laboratoryjną. Niestety, otrzymane za pomocą mikromechanicznej

eksfoliacji próbki nie przekraczają rozmiarami kilku mikrometrów, a ich grubość rzadko pozwala osiągnąć pojedyncze warstwy atomowe. Wyżej wymienione wady utrudniają systematyczne badania zjawisk dwuwymiarowych takich jak transport ładunków elektrycznych. Z punktu widzenia zastosowań, ograniczone rozmiary materiału 2D uniemożliwiają wykorzystanie eksfoliowanego antymonenu w urządzeniach takich jak np. tranzystory.

2.2.1.2. Eksfoliacja z użyciem rozpuszczalnika

Eksfoliacja z użyciem rozpuszczalnika [29-31] polega na umieszczeniu kryształu w roztworze chemicznym i rozwarstwieniu go za pomocą sił ścierających lub turbulentnych (np. z użyciem ultradźwięków). Ta metoda składa się z trzech etapów: i) pokonanie energii wiązań scalających warstwy atomowe kryształu z użyciem sił ścierających lub ultradźwięków; ii) zapobieganie ponownej agregacji rozwarstwowanego materiału przez odpowiednio dobrany rozpuszczalnik; iii) segregacja materiału ze względu na rozmiar/grubość (standardowo poprzez odwirowanie roztworu zawierającego rozpuszczalnik i eksfoliowany materiał) [32].

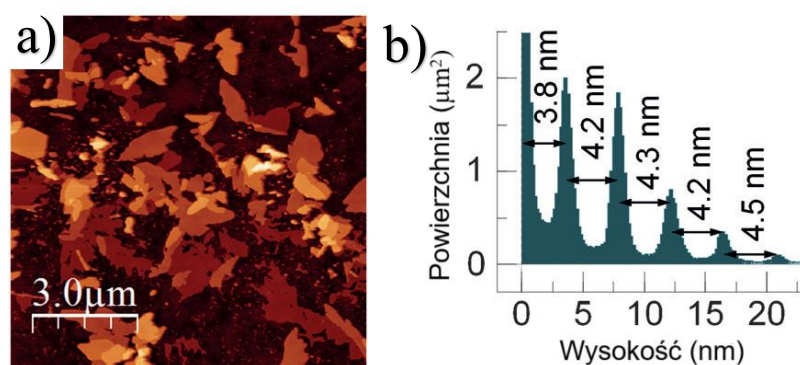


Rys. 2.15 a) Obraz AFM płatka antymonenu; **b-c)** profile wysokości wykonane wzdłuż linii 1 (**b**) oraz 2 (**c**) zaznaczonych na obrazie (**a**) [33].

W literaturze zaproponowano zróżnicowane podejścia w celu otrzymania antymonenu na drodze eksfoliacji z użyciem rozpuszczalnika. Pierwszy przypadek eksfoliacji tego materiału w roztworze udokumentowano z użyciem alkoholu izopropylowego (IPA) z dodatkiem surfaktantu – wodorotlenku sodu NaOH [33]. Wytworzone płatki antymonenu posiadały rozmiary w zakresie od 400 nm do kilku mikrometrów (Rys. 2.15a). Ich grubość zawierała się w przedziale od 3,0 do 4,3 nm (ok. 7-11 warstw atomowych) (Rys. 2.15b).

Gibaja i in. [34] zaproponowali pozyskiwanie antymonenu metodą eksfoliacji w rozpuszczalniku bez użycia surfaktantu. W ten sposób ograniczyli zanieczyszczenia w postaci interkalowanych jonów, które mogą wpływać na właściwości uzyskanego materiału dwuwymiarowego. Autorzy zastosowali sonikację wstępnie rozdrobnionych kryształów Sb

w roztworze izopropanolu z wodą w proporcjach 4:1. Koncentracja płatków antymonenu w roztworze osiągała 0,00174 g/l. Umieszczenie materiału 2D na SiO₂ oraz charakterystyka mikroskopowa ujawniła rozmiary otrzymanego antymonenu w zakresie 1-3 μm^2 (rys. 2.16a). Ich grubość wynosiła średnio 4 nm (rys. 2.16b), jednakże według autorów ta wartość jest zawyżona przez pozostałości rozpuszczalnika między warstwami oraz efekty spowodowane siłami kapilarnymi i adhezji.



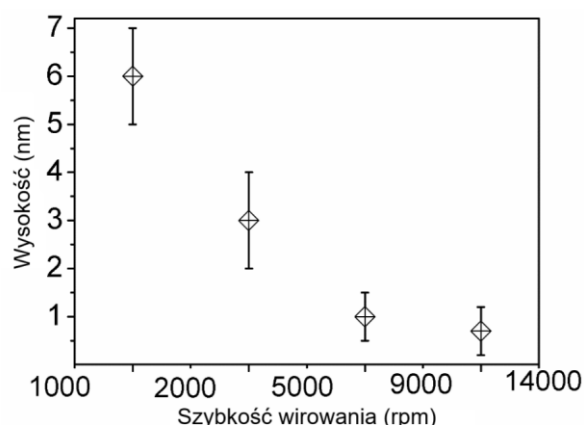
Rys. 2.16 a) Obraz AFM płatków antymonenu; **b)** histogram wysokości płatków antymonenu przedstawionych na obrazie (a). Na podstawie [34].

Zmodyfikowaną wersję powyższej metody zaproponowali Martinez-Perinan i in. [35]. Autorzy wykorzystali mielenie kulowe przed przystąpieniem do eksfoliacji z użyciem rozpuszczalnika. Proces ten umożliwił nie tylko wstępne rozdrobnienie kryształów antymonu, ale również uzyskanie bardziej jednorodnego materiału pod względem rozmiaru. Dalsza synteza według instrukcji przedstawionych w poprzednim akapicie poskutkowała poprawą wydajności w postaci koncentracji płatków antymonenu w roztworze na poziomie 0,014 g/l. Grubość materiału 2D wynosiła 4-5 nm przy rozmiarach lateralnych sięgających 1-3 μm^2 .

Wykorzystanie mielenia kulowego pozwoliło na dalszą optymalizację syntezy antymonenu. Autorom pracy [36] udało się udoskonalić ten proces poprzez poprzedzenie eksfoliacji mieleniem kulowym kryształów Sb w obecności 2-butanolu. W roli rozpuszczalnika użyli N-metylopirolidonu (NMP) zmieszanego z wodą w proporcjach 4:1. Powyższe zmiany poskutkowały znacznie wyższą wydajnością w postaci koncentracji płatków antymonenu w roztworze na poziomie 0,368 g/l.

Znaczny wkład do rozwoju syntezy antymonenu z użyciem rozpuszczalnika miało wyznaczenie zależności grubości antymonenu od szybkości wirowania oddzielającego materiał 2D od nierozdrobionych kryształów. Autorzy poświęconej temu tematowi pracy [7] rozpoczęli przygotowanie antymonenu od wstępnego zmielenia kryształów Sb w moździerzu z dodatkiem 2-butanolu. Tworzone za pomocą moździerza siły ścierające skierowane wzdłuż powierzchni antymonenu umożliwiły uzyskanie płaskich płytek antymonu, co zostało potwierdzone z użyciem mikroskopii optycznej [7]. Kolejną zaletą tego zabiegu jest skrócenie czasu sonikacji

oraz zwiększenie wydajności syntezy. Otrzymany antymonen przekraczał rozmiarami 4 μm . Grubość warstwy Sb kontrolowana była za pomocą prędkości wirowania (rys. 2.17). Niska prędkość (1000-2000 rpm) skutkowała uzyskaniem antymonenu o grubości 5-7 nm (13-20 warstw atomowych). W konsekwencji zwiększania szybkości wirowania otrzymywano płatki Sb o mniejszej grubości; 2000-5000 rpm : 2-3nm (5-9 warstw atomowych), 5000-9000 rpm : 0,5-1,5 nm (1-4 warstw atomowych). Prędkość wirowania powyżej 9000 rpm skutkowała otrzymaniem kropek kwantowych Sb o rozmiarach 20-30 nm i grubości 0,3-1 nm.



Rys. 2.17 Zależność grubości antymonenu od szybkości wirowania roztworu antymonen/rozpuszczalnik. Na podstawie [7].

Odmienne podejście do eksfoliacji antymonenu w rozpuszczalniku zastosowali Gusmao i in. [37]. Zamiast ultradźwięków jako czynnika pokonującego energię wiązań między warstwami Sb autorzy użyli sił ścierających, których źródłem były obracające się łopatkki blendera kuchennego. Rolę rozpuszczalnika pełnił wodny roztwór cholanu sodu. Otrzymane płatki antymonenu charakteryzowały się rozmiarem w przedziale 100-900 nm. Ich grubość sięgała kilku warstw atomowych.

Eksfoliacja z użyciem rozpuszczalnika jest wydajną oraz szybką metodą syntezy antymonenu, która z łatwością może znaleźć zastosowanie w przemyśle. Do wad tej techniki należą zanieczyszczenia antymonenu pochodzące od rozpuszczalnika oraz szeroka dystrybucja zarówno rozmiaru, jak i grubości otrzymywanych płatków. Może to stanowić przeszkodę w realizacji przyszłych urządzeń stosujących ten materiał w swojej budowie. Co więcej, ograniczony rozmiar lateralny oraz grubość przekraczająca monowarstwę atomową może utrudnić badanie zjawisk dwuwymiarowych zachodzących w antymonenie.

2.2.2. Wzrost epitaksjalny

Wzrost epitaksjalny jest techniką pozwalającą na otrzymanie wysokiej jakości materiałów dwuwymiarowych o dużej powierzchni. Ta metoda polega na formowaniu

uporządkowanej struktury atomowej na wybranym podłożu krystalicznym. Pochodzenie nazwy „epitaksja” jest ściśle związane z mechanizmem syntezy – w języku greckim „epi” oznacza „na (czymś)”, natomiast „taxis” to „w uporządkowany sposób”. Wzrost epitaksjalny może następować z fazy stałej, ciekłej lub gazowej. W odniesieniu do materiałów dwuwymiarowych, atomy używane do formowania cienkich warstw pochodzą z fazy gazowej. Zapewnia ona najmniejszą koncentrację atomów w przestrzeni, co pozwala na największą kontrolę nad grubością materiału dwuwymiarowego. Tworzenie cienkich warstw odbywa się poprzez adsorpcję atomów z gazowego rezerwuaru na powierzchni podłoża krystalicznego.

Źródło gazowego rezerwuaru atomów zależy od rodzaju wytwarzanego materiału dwuwymiarowego. Najprostszy przypadek obejmuje wytwarzanie struktury złożonej z atomów jednego pierwiastka. W takiej sytuacji rezerwar gazowy otrzymywany jest najczęściej poprzez odparowywanie (lub sublimację) kryształu o wysokiej czystości. W niektórych przypadkach gazowy rezerwar składa się z molekuł, które docierając do powierzchni podłoża mogą dysocjować na pojedyncze atomy lub mniejsze molekuły o niewysyconych wiązaniach. Dotyczy to np. wytwarzania grafenu – atomy węgla pochodzą z prostych związków chemicznych takich jak metan (CH_4) [38] lub etylen (C_2H_4) [39]. Wysoka temperatura podłoża, na którym osadzane są powyższe molekuły, powoduje zerwanie wiązań chemicznych oraz reorganizację atomów węgla w strukturę plastra miodu, najczęściej promowaną przez podłoże o podobnej symetrii i dopasowaniu stałej sieci.

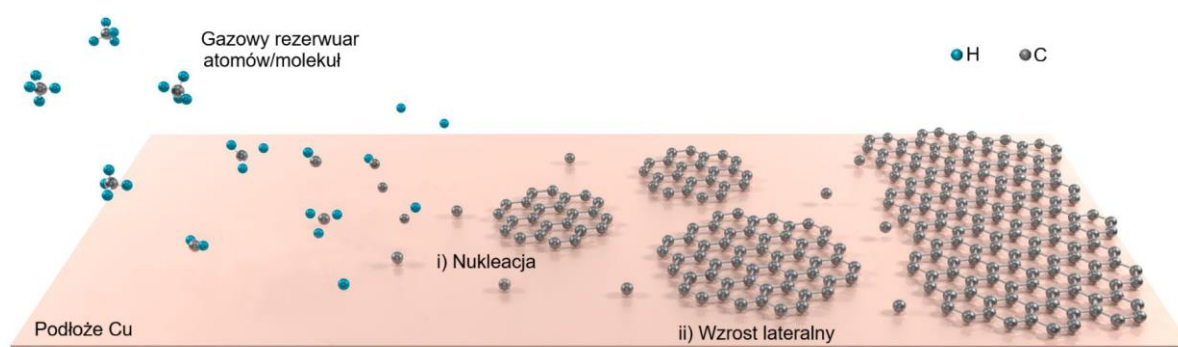
Podłoża używane do realizacji wzrostu epitaksjalnego muszą spełniać szereg wymogów zależnych od tworzonego materiału dwuwymiarowego. Generalnie warunki te są następujące [40]:

- nie mieszalność podłoża z deponowanymi atomami, zapobiegająca wytworzeniu stopów,
- odpowiednie dopasowanie stałej sieci między podłożem, a wytwarzanym materiałem,
- stabilność termiczna podłoża,
- odpowiednia siła oddziaływania z wytwarzaną warstwą atomową – nie może być zbyt duża, aby nie zaburzać unikalnych właściwości materiału 2D, ale musi być na tyle znacząca, aby umożliwić wzrost lateralny tworzonych struktur atomowych.

Powyższe warunki decydują nie tylko o powodzeniu syntezy, ale również o rodzaju otrzymanej odmiany alotropowej wytwarzanego materiału dwuwymiarowego i mechanizmie jego wzrostu.

Proces wzrostu epitaksjalnego materiałów dwuwymiarowych z fazy gazowej obejmuje dwa etapy: i) nukleacji na podłożu, ii) wzrostu lateralnego (rys. 2.18). Pierwszy z nich polega na utworzeniu ziarna, czyli najmniejszej cząsteczki złożonej z atomów zaadsorbowanych na podłożu krystalicznym. W zależności od tworzonej struktury, liczba atomów składających się na utworzone ziarno jest inna – dla struktury prostokątnej ich liczba to dwa lub cztery, natomiast dla struktury heksagonalnej wartość ta wynosi trzy lub sześć. Nukleacja następuje

na tzw. miejscach aktywnych podłoża o wysokiej energii powierzchniowej. Do takich miejsc zaliczają się stopnie atomowe, granice między ziarnami podłoża, defekty punktowe i liniowe, oraz zanieczyszczenia obecne na powierzchni podłoża [41]. Duża liczba miejsc aktywnych przekłada się na mniejszą jakość wytworzonego materiału dwuwymiarowego, gdyż powoduje zwiększenie liczby granic między ziarnami. Skutkuje to pogorszeniem właściwości materiału, np. mniejszej przewodności ładunków elektrycznych wskutek ich rozpraszania na granicach ziaren. Z tego powodu ważne jest odpowiednie przygotowanie podłoża krystalicznego do procesu wzrostu epitaksjalnego. Obejmuje ono czyszczenie powierzchni (celem pozbycia się zanieczyszczeń) oraz łupanie monokryształów wzdłuż określonych płaszczyzn krystalograficznych (celem ograniczenia liczby stopni międzypłaszczyznowych). Obecnie standardem jest wytwarzanie materiałów dwuwymiarowych w ultrawysokiej próżni, pozwalającej na utrzymanie wysokiej czystości powierzchni podłoża.



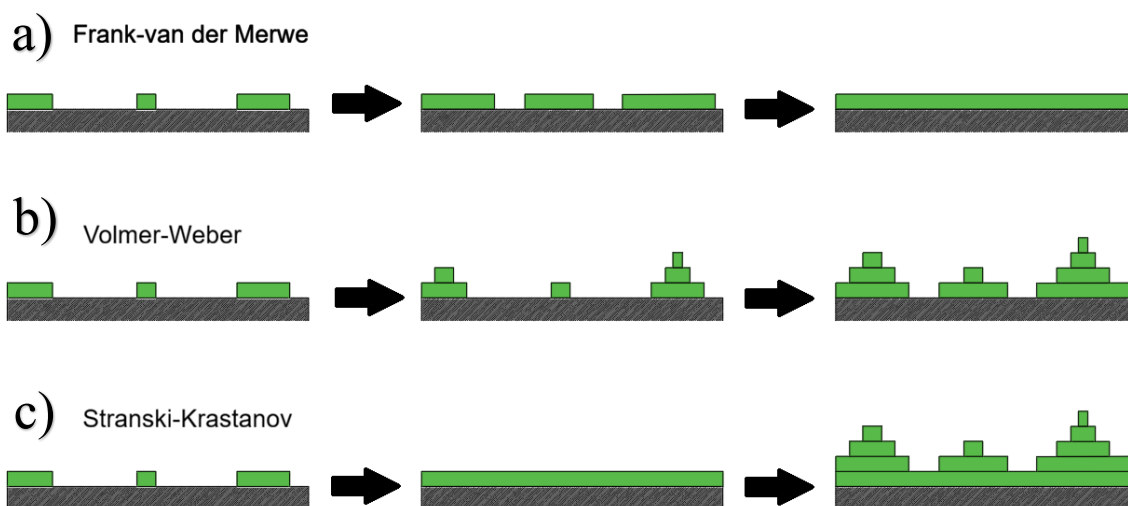
Rys. 2.18 Schemat przedstawiający przebieg wzrostu epitaksjalnego grafenu na Cu z fazy gazowej. Na podstawie [41].

Drugi z etapów, wzrost lateralny, obejmuje dołączanie zaadsorbowanych atomów do krawędzi ziaren utworzonych na krystalicznym podłożu. Z punktu widzenia syntezy struktur dwuwymiarowych, wzrost lateralny powinien następować warstwa po warstwie. W takiej sytuacji wytwarzany materiał 2D może tworzyć wielkoskalowe, ciągłe warstwy o wysokiej jakości. Ten mechanizm wzrostu zapewnia również precyzyjną kontrolę grubości próbki. W praktyce często siła oddziaływania między warstwami atomowymi tworzonego materiału jest większa niż siła oddziaływania z podłożem krystalicznym. W konsekwencji tworzenie kolejnych warstw materiału następuje przed wypełnieniem pierwszej warstwy atomowej. Skutkuje to formowaniem struktur trójwymiarowych. Wzajemne relacje energii powierzchniowych tworzonej warstwy i podłoża umożliwiają klasyfikację trzech podstawowych mechanizmów wzrostu epitaksjalnego:

- mechanizm Frank-van der Merwe – skutkuje wzrostem lateralnym warstwa po warstwie. Występuje, gdy energia powierzchniowa tworzonej warstwy jest mniejsza niż

podłoża. Ten mechanizm wzrostu epitaksjalnego jest wysoce pożądanym podczas syntezy materiałów dwuwymiarowych (rys. 2.19a);

- mechanizm Volmer-Weber – powoduje wzrost trójwymiarowych wysp od samego początku syntezy. Występuje, gdy energia powierzchniowa tworzonej warstwy jest większa niż podłoża. Następstwem tego mechanizmu jest utworzenie nieciągłej warstwy materiału o grubości odbiegającej od pojedynczych płaszczyzn atomowych (rys. 2.19b);
- mechanizm Stranski-Krastanov – jest kombinacją dwóch wyżej wymienionych mechanizmów. Podczas tworzenia pierwszej warstwy energia powierzchniowa warstwy jest mniejsza niż podłoża. Skutkuje to utworzeniem ciągłej, pojedynczej warstwy atomowej. Dopasowanie stałej sieci między pierwszą warstwą materiału 2D, a kolejnymi, obniża energię powierzchniową podłoża (pierwszej warstwy) i skutkuje trójwymiarowym wzrostem (rys. 2.19c).



Rys. 2.19 Mechanizmy wzrostu epitaksjalnego: **a)** Franka-van der Merwe; **b)** Volmera-Webera; **c)** Stranskiego-Krastanova.

Relacje energii powierzchniowych między tworzonym materiałem dwuwymiarowym a podłożem można kontrolować poprzez dopasowanie stałej sieci oraz symetrii, temperaturę syntezy, czy też szybkość osadzania atomów. Dopasowanie stałej sieci pozwala kontrolować naprężenia określające siłę oddziaływania warstwa-podłoże podczas wzrostu epitaksjalnego. Umożliwia to sterowanie mechanizmem wzrostu oraz, w niektórych przypadkach, na kontrolę nad tworzoną odmianą alotropową [23].

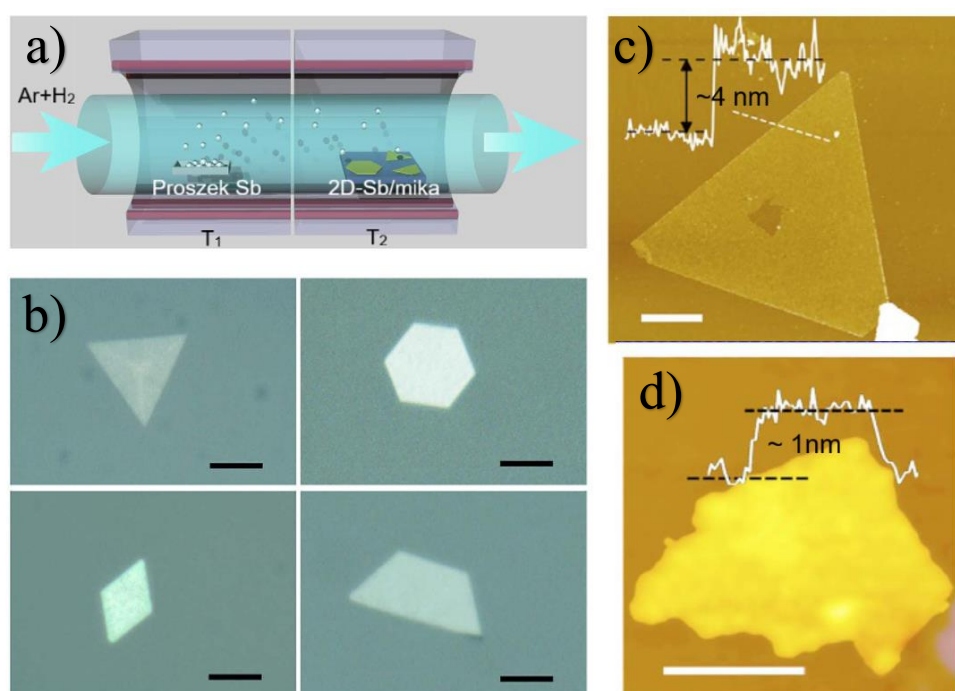
Temperatura podłoża pozwala na łatwą kontrolę siły oddziaływania warstwa-podłoże. Im wyższa temperatura, tym słabsze jest oddziaływanie między zaadsorbowanymi atomami a powierzchnią. W konsekwencji droga dyfuzji zaadsorbowanych atomów ulega wydłużeniu, co przekłada się na mniejszą liczbę tworzonych ziaren. W wyniku tego, w wysokiej

temperaturze syntezy może następować wzrost nieciągłych warstw o różnej grubości lub trójwymiarowych wysp, niekiedy należących do odmiennej fazy materiału [21, 22]. Zbyt wysoka temperatura może prowadzić do desorpcji atomów z podłoża blokując (lub cofać) proces wzrostu epitaksjalnego.

Szybkość depozycji atomów wpływa głównie na proces nukleacji. Wyższa koncentracja atomów w rezerwarze gazowym może skutecznie zmniejszyć liczbę tworzonych ziaren, promując wzrost lateralny [41]. W ten sposób można uzyskać wielkoskalowe materiały dwuwymiarowe o ograniczonej liczbie granic między ziarnami.

W przypadku materiałów dwuwymiarowych często stosuje się podłoża o wysyconych wiązaniach chemicznych na powierzchni. W ten sposób niejako pominięte zostają warunki wymagane względem podłoża, takie jak siła oddziaływań, czy dopasowanie stałej sieci, gdyż adsorbowane atomy wiążą się z powierzchnią słabym oddziaływaniem van der Waalsa, a nie silniejszymi wiązaniami chemicznymi.

Dotychczas w literaturze opisane zostały przypadki syntezy antymonenu z użyciem technik stanowiących odmiany chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD - *Chemical Vapour Deposition*) oraz epitaksji z wiązki molekularnej (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*). Przytłaczająca większość artykułów naukowych dotyczy syntezy z użyciem drugiej z wymienionych metod.



Rys. 2.20 a) Schemat przedstawiający układ preparacyjny antymonenu; b) płatki antymonenu o kształtach trójkąta, heksagonu, rombu i trapezu (pasek skali: 5 μm); c) profil wysokości wielowarstwowego antymonenu (pasek skali: 1 μm); d) profil wysokości pojedynczej monowarstwy antymonenu (pasek skali: 50 nm). Na podstawie [4].

W przypadku techniki CVD tworzenie antymonenu zostało zrealizowane za pomocą pieca podzielonego na dwie części o różnych temperaturach (rys. 2.20a). Była to pierwsza praca poświęcona tworzeniu antymonenu z użyciem wzrostu epitaksjalnego. Gazowy rezerwuár atomów Sb uzyskano poprzez sublimację sproszkowanego antymonu w części pieca o temperaturze 933 K (T_1). Następnie strumień atomów Sb przetransportowano z użyciem pasywnej mieszanki gazowej Ar/H₂ do części pieca o niższej temperaturze ($T_2 = 653$ K), w której umieszczono podłoże – mikę z fluoroflogopitu. W tej strefie atomy Sb ulegały kondensacji na podłożu, natomiast wysyczone wiązania chemiczne na powierzchni zapewniły długą drogę dyfuzji skutkując utworzeniem wysp o charakterystycznych kształtach odzwierciedlających trójkrotną oś symetrii β -antymonenu. Wśród zidentyfikowanych płatków antymonenu znaleziono trójkąty, heksagony, romby oraz trapezy o rozmiarach 5-10 μm (rys. 2.20b) i grubości sięgającej 4 nm (rys. 2.20c). Znaleziono również nieregularny płatek o wielkości 100 nm, którego wysokość wskazywała na pojedynczą warstwę antymonenu (rys. 2.20d) [4]. Inne prace wykorzystujące odmiany techniki CVD dotyczą syntezy antymonenu na podłożach WSe₂ [42], Ge(111) [43] oraz SiO₂ [44].

Pozostała część prac literaturowych dotyczy syntezy antymonenu z użyciem wiązek molekularnej. Ten rodzaj wzrostu epitaksjalnego przeprowadzany jest w szczelnej komorze, w której panują warunki ultrawysokiej próżni. Wewnątrz umieszczane jest podłoże krystaliczne o oczyszczonej powierzchni. Do komory dołączane są komórki efuzyjne wycelowane w podłoże. Wewnątrz komórek znajduje się kryształ pierwiastka, który po podgrzaniu do dostatecznie wysokiej temperatury zaczyna parować (lub sublimować) stając się źródłem gazowego rezerwuaru atomów. Ze względu na panujące wewnątrz komory warunki próżniowe, pary atomów lub molekuł wydostające się z komórki efuzyjnej nie ulegają rozproszeniu, wskutek czego uformowana zostaje wiązka molekularna. Docierając do podłoża, atomy nukleują oraz biorą udział w tworzeniu warstwy.

Za pomocą metody MBE otrzymano obie stabilne odmiany alotropowe antymonenu na różnych podłożach [45]. Ze względu na minimalnie większą stabilność oraz zainteresowanie grafenopodobną strukturą plastra miodu, większość badań dotyczy syntezy fazy β -antymonenu. Silne oddziaływanie spin-orbita antymonu skierowało uwagę badaczy na wzrost epitaksjalny β -antymonenu na podłożach wykazujących właściwości topologicznego izolatora. Celem dopasowania stałej sieci oraz symetrii krystalograficznej wykorzystano w tym celu chalkogenki Bi₂Te₃(111) [46], Bi₂Se₃ [17, 23, 47, 48], Sb₂Te₃(111) [23, 46] oraz PdTe₂ [3]. Tellur oraz selen będące składowymi wymienionych podłoży zapewniały wysycenie wiązań chemicznych na powierzchni przyczyniając się do tworzenia struktury β -antymonenu o wielkoskalowych rozmiarach.

Wiele źródeł literaturowych opisuje wzrost epitaksjalny β -antymonenu z użyciem MBE na podłożach metalicznych. Użycie niektórych z nich może okazać się niekorzystne, gdyż

antymon jest znany z tendencji do tworzenia stopów z metalami szlachetnymi, takimi jak Au lub Ag, o stałej sieci podobnej do tej występującej w β -antymonenu. Miało to miejsce w przypadku podłoża Ag(111), na którym opisywano strukturę dwuwymiarowego Sb [49, 50], jednakże w późniejszych latach przypisano ją stopowi AgSb₂ [51]. Utworzony stop stanowił dogodne podłoże do wzrostu α -antymonenu. Podobnie było w przypadku utworzenia stopów na Cu(111) [51-53]. Wśród innych metalicznych podłoży zastosowanych do syntezy β -antymonenu techniką MBE znaleźć można Cu(110) [54], Pb(111)/Si(111)-(6x6)Au [55], α -Bi/MoS₂ [56], W(110) [21, 22]. Ze względu na wysokie zainteresowanie β -antymonem w perspektywie zastosowania go w elektronice, wytworzono go również na podłożach półprzewodnikowych – grafen/Ge [57], Ge(111) [12, 58], Cu₃O₂/Cu(111) [59].

Doniesienia literaturowe na temat wytwarzania α -antymonenu z użyciem wiązek molekularnej są mniej liczne. Prostokątną odmianę antymonenu uzyskano na podłożach T_d-WTe₂ [25], T_d-MoTe₂ [24], SnSe [16], TiSe₂ [23, 60], W(110) [20, 21, 22]. W przypadku podłoży W(110) [21, 22], α -Bi/MoS₂ [56], HfTe₂ [23] oraz Bi₂Te₃(111) [17] zaobserwowano współistnienie obu faz antymonenu.

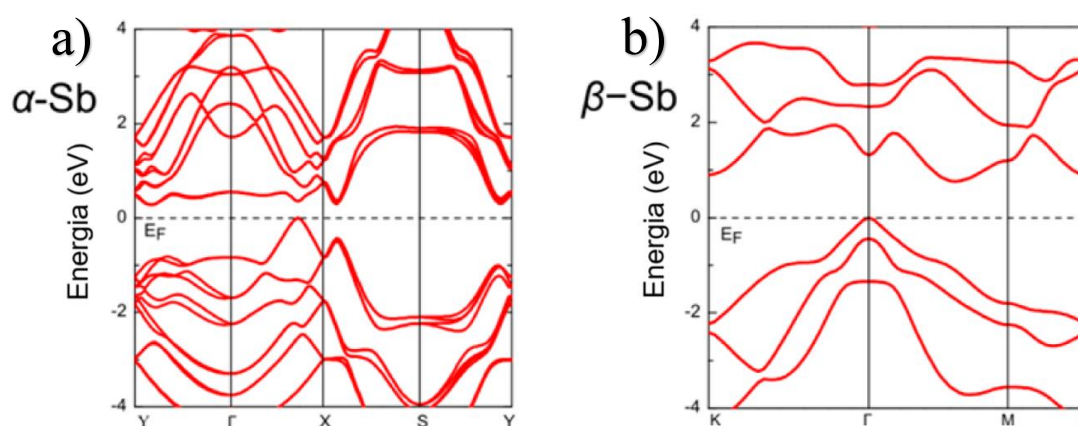
Otrzymywanie antymonenu drogą wzrostu epitaksjalnego zapewnia wysokiej jakości próbki i pozwala na otrzymanie wielkoskalowych powierzchni tego materiału. Jest to metoda zapewniająca skuteczną kontrolę nad grubością warstwy 2D, włączając w to pojedyncze warstwy atomowe wykazujące najciekawsze zjawiska transportu nośników ładunków elektrycznych. Osadzanie materiału bezpośrednio na wybranych podłożach ułatwia implementację tworzonej struktury do prototypowych urządzeń elektronicznych lub optoelektronicznych. Kontrola grubości warstwy oraz używanie zróżnicowanych podłoży stwarza również okazję do inżynierii naprężeń poprzez dopasowanie stałych sieci oraz modyfikację sił oddziaływań między warstwowymi, co pozwala na sterowanie właściwościami końcowego produktu. Wadą syntezy z użyciem wzrostu epitaksjalnego jest konieczność posiadania wyspecjalizowanej aparatury, wysokie wymagania próżniowe oraz relatywnie wysoki koszt produkcji w porównaniu do innych metod syntezy antymonenu.

2.3. Właściwości antymonenu

Antymonen wykazuje właściwości typowe dla materiałów dwuwymiarowych. Zalicza się do nich np. obecność stożków Diraca w strukturze elektronowej gwarantująca dużą prędkość oraz ruchliwość nośników ładunku elektrycznego. Właściwości antymonenu, chociaż możliwe do przewidzenia z użyciem teoretycznych modeli, mogą różnić się w zależności od sposobu syntezy, jakości materiału, odmiany alotropowej czy też grubości warstwy. Sposób syntezy wpływa głównie na grubość warstwy oraz obecność zanieczyszczeń. Antymonen otrzymany z użyciem eksfoliacji będzie wykazywał większą grubość oraz mniejsze rozmiary niż wytworzony poprzez wzrost epitaksjalny. Ponadto, użycie rozpuszczalnika zazwyczaj pozostawia na powierzchni materiału zanieczyszczenia mogące modyfikować jego

właściwości. Odmiana alotropowa antymonenu zmienia cechy fizyczne antymonenu poprzez odmienne rozmieszczenie atomów oraz wiązań chemicznych w przestrzeni. W konsekwencji zmianie ulega również struktura elektronowa, co bezpośrednio wpływa na właściwości takie jak np. szerokość przerwy energetycznej. Rosnąca grubość warstwy materiału dwuwymiarowego skutecznie tłumi jego unikalne cechy, zbliżając je do właściwości wykazywanych przez kryształ trójwymiarowy. W przypadku antymonenu, jego cechy zmieniają się drastycznie w przypadku pojedynczej i podwójnej warstwy atomowej poprzez przejście ze stanu półprzewodnikowego do półmetalicznego.

2.3.1. Struktura elektronowa

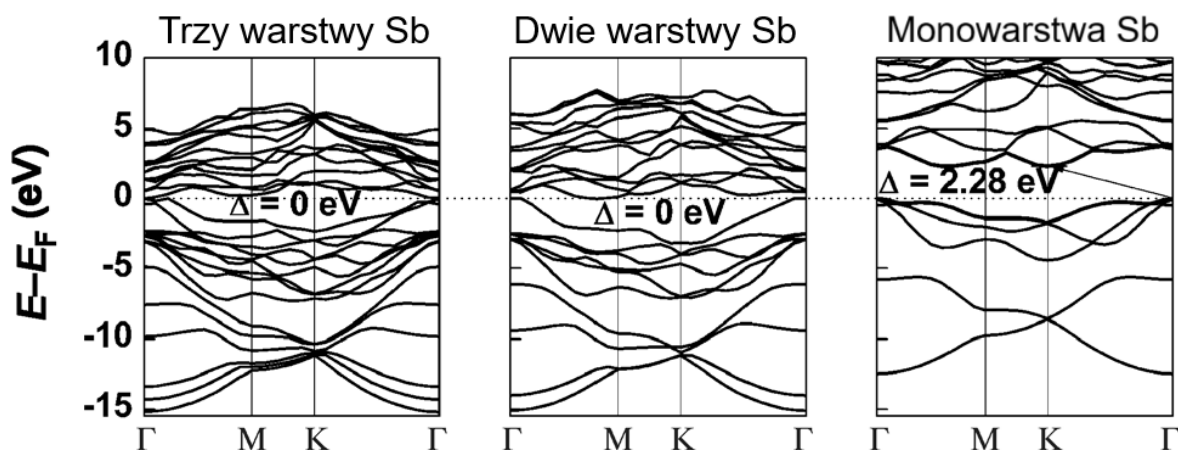


Rys. 2.21 Struktura elektronowa fazy alfa (a) oraz beta (b) antymonenu. Na podstawie [5].

Jedną z najważniejszych cech opisujących właściwości materiałów dwuwymiarowych jest ich struktura elektronowa, przedstawiająca zależność energii dozwolonych pasm elektronowych od wartości i kierunku wektora falowego $\mathbf{k}$. Modelowanie struktury pasmowej pozwala przewidzieć szerokość przerwy energetycznej materiału oraz jej charakter (prosta lub skośna), czy też prędkość nośników ładunków elektrycznych (na podstawie obecności liniowych pasm elektronowych). Obliczenia teoretyczne pozwalają na określenie tych parametrów. W zależności od użytych przybliżeń otrzymane struktury pasmowe różnią się między sobą. Ich wpływ na wyniki otrzymywane dla obu odmian alotropowych antymonenu został opisany w pracy [61]. W literaturze dominują modele sporządzone dla fazy beta antymonenu, prawdopodobnie ze względu na łatwiejszy sposób otrzymywania.

Na rys. 2.21 przedstawione zostały przykładowe struktury elektronowe obliczone za pomocą DFT dla swobodnych warstw α - oraz β -antymonenu [5]. Szerokość przerwy energetycznej dla pierwszej z nich wynosi 0,28 eV (rys. 2.21a). W innych źródłach literaturowych można znaleźć wartości mieszczące się w zakresie 0,16 eV - 1,18 eV [6, 9, 61, 62]. Autorzy opisują charakter przerwy energetycznej jako kwazi-prosty [6], z powodu minimum pasma przewodnictwa osiągającego podobną wartość w kilku punktach przestrzeni wektora falowego $\mathbf{k}$. W przypadku struktury β -antymonenu szerokość pasma wzbronionego

na rys. 2.21b wynosi 0,76 eV. W zależności od źródła literaturowego wartość ta zawiera się w przedziale od 0,76 eV do 2,70 eV [1, 6, 9, 61-65]. Wszystkie z prac naukowych pozostają zgodne co do skośnego charakteru przerwy energetycznej. Rzadkim zabiegiem podczas modelowania struktury elektronowej jest uwzględnienie oddziaływania spin-orbita w obliczeniach. W przypadku antymonenu wzięcie pod uwagę tego parametru obniża wartość szerokości pasma wzbronionego o 0,2-0,3 eV [64].



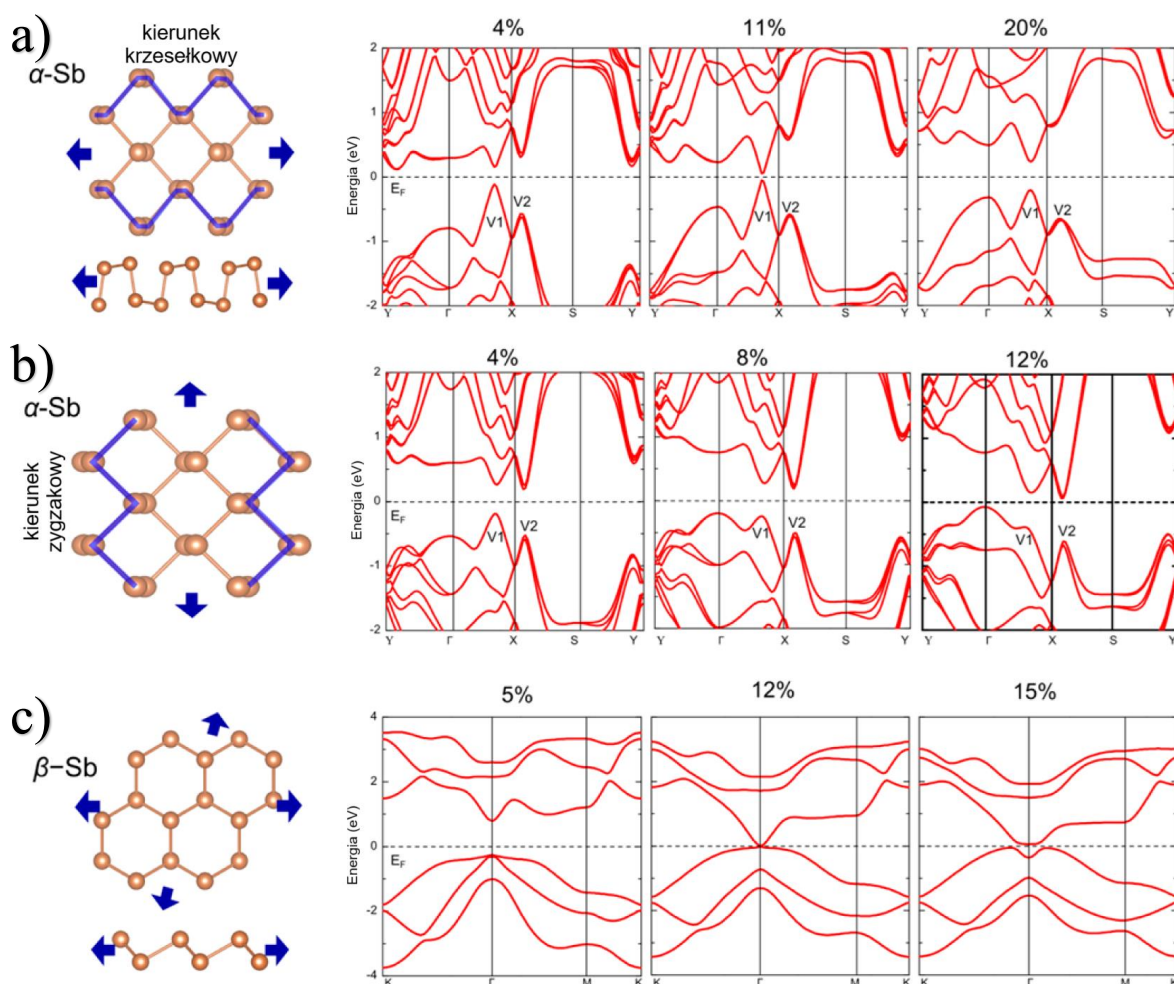
Rys. 2.22 Struktura pasmowa β -antymonenu o różnych grubościach. Na podstawie [1].

Obie odmiany alotropowe antymonenu wykazują gwałtowną zmianę właściwości elektronowych przy grubościach przekraczających pojedynczą warstwę atomową. Już przy modelowaniu podwójnej warstwy atomowej, zarówno w α -, jak i w β -antymonenie zauważalne jest zamknięcie przerwy energetycznej skutkujące przejściem ze stanu półprzewodnikowego do metalicznego (rys. 2.22) [1, 5, 66].

Autorzy pracy [1] przypuszczają, że może to mieć związek z efektami drugiego rzędu lub ograniczenia kwantowego. Pojedyncza warstwa atomowa fazy beta antymonenu wykazuje wolne pary elektronowe, rozmieszczone naprzemiennie przy atomach należących do górnej i dolnej płaszczyzny. Podczas zmniejszenia grubości Sb do pojedynczej płaszczyzny atomowej zanik oddziaływań międzywarstwowych skutkuje pojawieniem się efektu Jahnna-Tellera, który powoduje złamanie symetrii i otwarcie pasma wzbronionego. Druga z możliwości odnosząca się do ograniczenia kwantowego zakłada podniesienie w skali energii minimum pasma przewodnictwa w wyniku redukcji liczby warstw Sb do jednej. W antymonenie wkład do minimum pasma przewodnictwa mają głównie stany 5p przy niewielkim udziale stanów 4s. W pojedynczej warstwie antymonenu sześć stanów 5p dzieli się na trzy stany wiążące oraz trzy antywiążące prowadząc do powstania pasma wzbronionego w strukturze elektronowej [1].

Szerokość przerwy energetycznej antymonenu umożliwia zastosowanie go w urządzeniach elektronicznych oraz optoelektronicznych (w przypadku α -antymonenu). Przeszkodą w zastosowaniu β -antymonenu w dziedzinie optoelektroniki jest jego skośne pasmo wzbronione, które wymaga zmiany zarówno energii, jak i pędu nośnika ładunku elektrycznego

podczas emisji lub absorpcji fotonu. W celu zastosowania tego materiału w optoelektronice, należy zmodyfikować jego strukturę elektronową. Można tego dokonać m. in. poprzez działanie naprężeń. Ze względu na silne oddziaływania w płaszczyźnie, materiały 2D wykazują wysoką odporność na rozciąganie lub ściskanie.



Rys. 2.23 Zmiany struktury pasmowej pod wpływem naprężenia rozciągającego dla:
a) α -antymonenu w kierunku krzeselkowym; **b)** α -antymonenu w kierunku zygzakowym;
c) β -antymonenu w dowolnym kierunku. Na podstawie [5].

W przypadku antymonenu, działanie naprężeniami może powodować nie tylko zmianę szerokości przerwy energetycznej, ale również przejście z przerwy skośnej do prostej [1, 5]. Badania teoretyczne pokazują, że α -antymonen może wytrzymać rozciąganie na poziomie 18% wzdłuż kierunku krzeselkowego (*armchair*) i 32 % wzdłuż krawędzi zygzakowej (*zig-zag*). Dla β -antymonenu, wykazującego większą izotropię struktury atomowej, wartości te wynoszą odpowiednio 18% i 15% [5]. Podczas rozciągania pojedynczej warstwy atomowej α -antymonenu w kierunku krzeselkowym powyżej 6% dochodzi do wyraźniejszego zdefiniowania prostej przerwy energetycznej poprzez podniesienie minimów pasm przewodnictwa w pozostałych punktach struktury elektronowej. Co więcej, dochodzi również

do poszerzenia przerwy energetycznej, której wartość maksymalna (0,45 eV) zostaje osiągnięta przy rozciągnięciu o 20% (rys. 2.23a). Analogiczne działanie w kierunku prostopadłym (zygzakowym) o 8% skutkuje przejściem z prostej do skośnej przerwy energetycznej (rys. 2.23b). Dalsze rozciąganie powoduje zwężanie pasma wzbronionego. W przypadku β -antymonenu, wydłużenie w dowolnym kierunku wywołuje przejście ze skośnej, do prostej przerwy energetycznej ulokowanej w punkcie Γ strefy Brillouina. Dalsze rozciąganie struktury plastra miodu Sb skutkuje zwężaniem pasma wzbronionego (rys. 2.23c). Podczas poszerzenia struktury β -antymonenu o 15% dochodzi do inwersji pasm przewodnictwa oraz walencyjnego. Jest to cechą charakterystyczną przejścia w stan topologicznego izolatora.

2.3.2. Właściwości magnetyczne

Pojedyncza warstwa atomowa Sb jest niemagnetycznym półprzewodnikiem. Nadanie jej właściwości ferromagnetycznych pozwoliłoby na badanie zjawisk transportu nośników ładunków elektrycznych np. w stanie anomalnego kwantowego efektu Halla. Z punktu widzenia zastosowań, magnetyczny antymonen mógłby posłużyć jako materiał do budowy urządzeń spintronicznych, nanoelektronicznych oraz magazynujących dane. Z tego powodu badania nad sposobami wzbudzenia uporządkowania ferromagnetycznego w pojedynczej warstwie Sb stanowią temat wielu prac, głównie teoretycznych.

Symulacje DFT przewidują kilka sposobów na wzbudzenie właściwości ferromagnetycznych w antymonieniu. Spośród nich można wymienić podstawienie lub adsorpcję atomów [67-71], inżynierię naprężeń [15, 71] oraz kontrolę defektów Stone'a-Wallea [72] lub wakancji [15, 69, 72]. W niektórych przypadkach zbadano łączny wpływ wyżej wymienionych czynników. Eksperymentalna realizacja ferromagnetycznego antymonenu obejmuje tylko jedną pracę. Materiał ten zrealizowano poprzez adsorpcję atomów fluoru na drodze eksfoliacji z użyciem rozpuszczalnika [73].

Teoretyczne przewidywania wskazują, że adsorpcja atomów takich jak H, B, C, Al, Si, P, Ti, As, In, Sb na antymonienie może powodować spinowe rozszczepienie pasm w strukturze elektronowej tego materiału [67]. Dotyczy to fazy β . W przypadku odmiany α rozszczepienie pasm występuje jedynie wskutek adsorpcji atomów Li oraz Ti. Powyższe badanie pokazuje, że nawet adsorpcja niemagnetycznych atomów może powodować zmiany w strukturze pasmowej antymonenu prowadzące do rozszczepienia spinowego. Jednocześnie są to jedyne badania teoretyczne dotyczące wzbudzania ferromagnetyzmu w α -antymonieniu.

Metale przejściowe są znane ze swoich właściwości ferromagnetycznych. Adsorpcja ich atomów może być jedną ze skuteczniejszych metod wzbudzania magnetycznego uporządkowania w materiałach dwuwymiarowych. W zależności od przybliżeń użytych w obliczeniach, badania teoretyczne nie zawsze są zgodne w kwestii rodzaju atomów, którymi można wzbudzić powstanie momentów magnetycznych w antymonieniu. Według Yang i in. [68] można tego dokonać poprzez adsorpcję Ti, V, Cr, Mn i Fe. Ponadto, polaryzacja elektronów

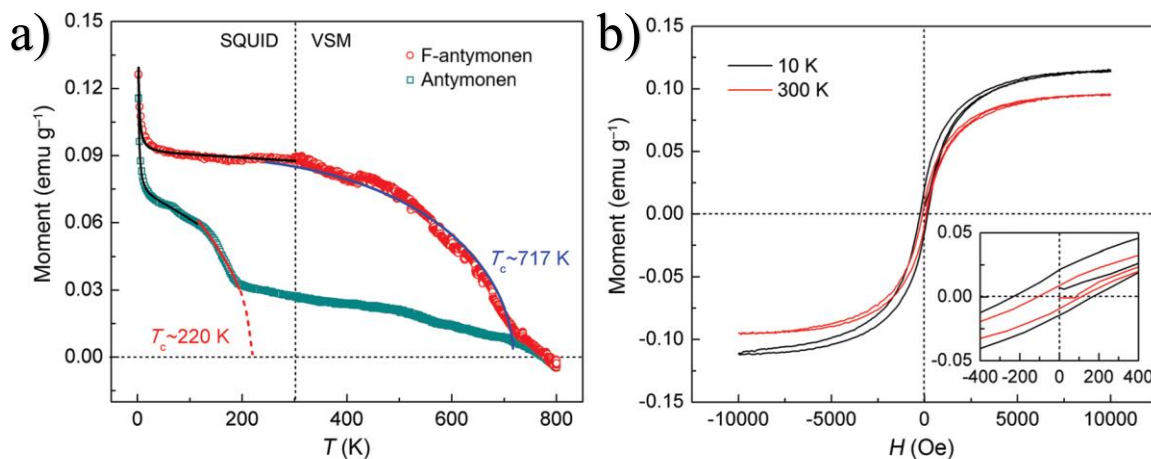
w pobliżu energii Fermiego może sięgnąć 100%, co pozwoliłoby na przepływ całkowicie spinowo spolaryzowanego prądu w tym materiale. Autorzy wskazują, że wartość momentów magnetycznych przypadających na atom zależy od wzajemnej odległości domieszek. Przykładowo, w przypadku adsorpcji Ti nie obserwuje się ferromagnetyzmu, gdy odległość między atomami tytanu jest mała. Według obliczeń, największą wartość momentów magnetycznych można uzyskać w przypadku domieszkowania atomami Mn ($3,65 \mu_B$), podczas gdy najstabilniejsze właściwości magnetyczne antymonenu można uzyskać za pomocą Fe (temperatura Curie $T_C = 960 \text{ K}$). Brak momentów magnetycznych zaobserwowano po zaadsorbowaniu atomów pozostałych metali przejściowych – Sc, Co, Ni, Cu i Zn. Odmienne wyniki osiągnęli He i in. [70]. Według autorów niezerowe momenty magnetyczne w antymonienie można uzyskać poprzez domieszkowanie V, Cr, Mn, Fe, Co i Cu. Ponadto adsorpcja Ti skutkuje uporządkowaniem antyferromagnetycznym. Rezultaty wskazują również, że antymonen domieszkowany V i Cr powoduje uporządkowanie ferrimagnetyczne, natomiast Mn, Fe i Co – ferromagnetyczne.

Wprowadzenie wakancji do struktury antymonenu może spowodować przejście ze stanu niemagnetycznego półprzewodnika do magnetycznego półmetal [15]. Energia formowania wakancji oraz defektów Stone’a-Wallea w antymonienie jest znacznie mniejsza niż w grafenie. Ich powstanie może prowadzić do wzbudzenia momentów magnetycznych o wartości $1,0 \mu_B$ [15] wskutek złamania symetrii struktury atomowej Sb. Powyższy efekt występuje jedynie przy bardzo małej koncentracji defektów wynoszącej 2%. Autorzy wskazują, że zwiększenie liczby wakancji (3-6%) powoduje wyzerowanie momentów magnetycznych w strukturze Sb. Co więcej, ich badania teoretyczne dowiodły, że wprowadzenie niewielkich (3%) naprężeń rozciągających może spowodować przejście ze stanu ferromagnetycznego do antyferromagnetycznego. Z kolei naprężenia ściskające skutkują utratą magnetycznych właściwości antymonenu.

Przypadki łączenia sposobów wzbudzania ferromagnetyzmu zostały przebadane przez Dai i in. [69, 71]. W pierwszym z nich, antymonen został przebadany pod kątem adsorpcji atomów Fe przy jednoczesnym wprowadzeniu wakancji do struktury atomowej. Wyniki wskazują, że wakancje w domieszkowanej strukturze antymonenu powodują spadek wartości momentów magnetycznych przypadających na atom z $3,46 \mu_B$ do $2,06 \mu_B$ [69]. W drugim przypadku autorzy wskazują, że domieszkowanie antymonenu atomami Cr powoduje powstanie antyferromagnetycznego uporządkowania spinów o lokalnym momencie magnetycznym wynoszącym $3,0 \mu_B$. Poddanie powyższej struktury naprężeniom rozciągającym o 6% i 8% powoduje zwiększenie tej wartości do odpowiednio $4,49 \mu_B$ i $5,0 \mu_B$ [71].

Eksperymentalnej realizacji ferromagnetycznego antymonenu dokonano poprzez eksfoliację z użyciem rozpuszczalnika oraz adsorpcję atomów fluoru [73]. Powołując się na badania SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) oraz obliczenia

teoretyczne autorzy wskazują na stabilność właściwości ferromagnetycznych przejawiającą się wysoką temperaturą Curie (717 K) (rys. 2.24a). Pętle histerezy wyznaczona w niskiej (30 K) oraz pokojowej temperaturze wskazują na klasyfikację domieszkowanego antymonenu jako miękkiego ferromagnetyka (rys. 2.24b). Rozmiary osiągniętego materiału 2D sięgają 0,3-2,0 μm . Jego grubość wyniosła 1,5-5 nm, co wykracza poza pojedynczą warstwę atomową.

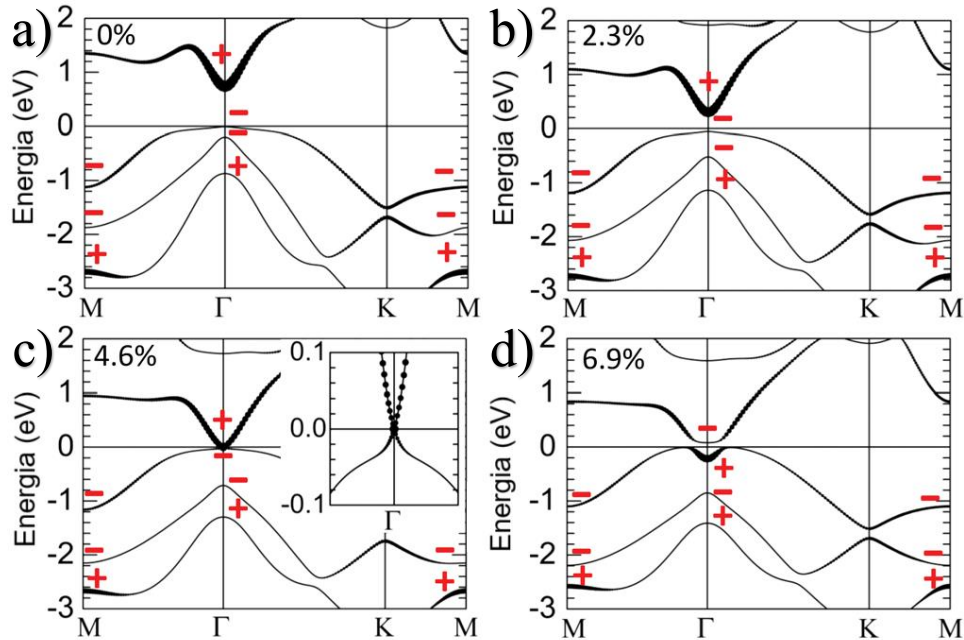


Rys. 2.24 a) Zależność momentu magnetycznego od temperatury zmierzona eksperymentalnie (oznaczone jako SQUID) oraz symulowana (oznaczone jako VSM) dla czystego antymonenu i antymonenu domieszkowanego fluorem; **b)** pętle histerezy wyznaczone dla dwóch temperatur [73].

2.3.3. Inne właściwości

Jedną z najbardziej interesujących właściwości antymonenu, która przyciąga uwagę naukowców jest możliwość przejścia do stanu dwuwymiarowego, topologicznego izolatora. Konsekwencją tego stanu są izolujące właściwości materiału 2D na powierzchni przy obecności przewodzących pasm na krawędziach materiału [74, 75]. Możliwość przejścia do stanu topologicznego izolatora w materiałach 2D wykazują jedynie materiały o silnym oddziaływaniu spin-orbita (np. Bi₂Se₃, cienkie warstwy Bi, czy też heterostruktura CdTe/HgTe/CdTe). Rola oddziaływania spin-orbita w transporcie nośników ładunków elektrycznych przypomina działanie pola magnetycznego. Za jego sprawą, w dwuwymiarowych topologicznych izolatorach, dochodzi do gromadzenia oraz przepływu nośników ładunków elektrycznych na krawędziach materiału w dwóch, spinowo zależnych kanałach (bez działania zewnętrznego pola magnetycznego). Jest to tożsame ze zjawiskiem spinowego kwantowego efektu Halla. Stany topologiczne nie mogą być zniszczone w konwencjonalny sposób np. poprzez lokalne zaburzenia struktury krystalograficznej w wyniku występowania domieszek lub zanieczyszczeń. Skutkiem tego dwuwymiarowe topologiczne izolatory wykazują perfekcyjne przewodnictwo na krawędziach oraz brak rozpraszania wstecznego nośników ładunków elektrycznych. Utrata tych właściwości może

następować w procesie przejścia fazowego skutkującego zamknięciem oraz ponownym otwarciem przerwy energetycznej w punkcie występowania stożka Diraca. Z uwagi na spinowe rozróżnienie kanałów przewodnictwa w dwuwymiarowych topologicznych izolatorach materiały te mogą zostać użyte w przyszłych urządzeniach spintronicznych.



Rys. 2.25 Struktura pasmowa monowarstwy β -antymonenu pod naprężeniem rozciągającym o wartości: **a)** 0%; **b)** 2,3%; **c)** 4,6%; **d)** 6,9%. Na podstawie [76].

Badania teoretyczne przewidują, że w β -antymonenu przejście do stanu topologicznego izolatora można wywołać wskutek działania naprężeń [76] lub poprzez sterowanie grubością warstwy Sb [77, 78]. W modelu teoretycznym stworzonym przez Chuang i in. [76], antymonenu niepodlegający naprężeniom posiada przerwę energetyczną o wartości 0,75 eV w punkcie Diraca (rys. 2.25a). W modelu struktury pasmowej pogrubiono pasmo przewodnictwa tworzące stożek, za którego powstanie odpowiedzialny jest orbital s . Podczas rozciągania struktury antymonenu zauważalne jest zmniejszanie szerokości pasma wzbronionego (rys. 2.25b). Przy wartości naprężenia 4,6%, dochodzi do kontaktu pasma walencyjnego oraz przewodnictwa w punkcie Diraca (rys. 2.25c). Podczas dalszego rozciągania antymonenu widoczne jest odwrócenie pasm (rys. 2.25d) oraz otworzenie przerwy energetycznej skutkujące przejściem do stanu topologicznego izolatora.

Drugą możliwością wywołania przejścia fazowego β -antymonenu do stanu topologicznego izolatora jest sterowanie jego grubością. Model teoretyczny sporządzony przez Zhang i in. [78], śledzi strukturę pasmową wielowarstwowego Sb wraz ze zmniejszaniem jej grubości. Obserwacja stanów powierzchniowych pozwoliła wywnioskować, że Sb o grubości 4 ML staje się dwuwymiarowym topologicznym izolatorem. Również Bian i in.

opisują 4 warstwy Sb jako materiał 2D o właściwościach topologicznego izolatora [77]. Co więcej, model teoretyczny autorów został poparty badaniami eksperymentalnymi ARPES. Autorzy wskazują również na kluczowy efekt oddziaływania z podłożem, które może wywołać otwarcie przerwy energetycznej w punkcie Diraca (lub też mu zapobiec). Eksperymentalny dowód na istnienie β -antymonenu o właściwościach dwuwymiarowego topologicznego izolatora został przedstawiony również przez Zhu i in. dla przypadku wysp antymonenu utworzonych na podłożu Cu(111) [53]. Cechy struktury pasmowej charakterystyczne dla topologicznego izolatora zaobserwowano również dla przypadku antymonenu wytworzonego na podłożu Si(111)-(6x6)Au [79]. Powyższe obserwacje wskazują na użyteczność antymonenu pod względem zastosowań w przyszłych urządzeniach spintronicznych.

Antymonen, jako materiał dwuwymiarowy, wykazuje wysoką ruchliwość nośników ładunków elektrycznych. Ze względu na silne oddziaływanie spin-orbita, wartość ta jest większa dla dziur ($1737 \frac{cm^2}{V \cdot s}$), niż dla elektronów ($630 \frac{cm^2}{V \cdot s}$) [80]. Z tego powodu β -antymonen przewidywany jest jako materiał odpowiedni do zastosowań w tranzystorach. Teoretyczne obliczenia wskazują, że jest on efektywny zarówno w roli bramki, jak i kanału tego urządzenia [80]. Antymonen pełniący rolę kanału sprawdza się znakomicie w urządzeniach fotowoltaicznych. Ten materiał działa skutecznie jako ekstraktor oraz warstwa transportowa dziur, podnosząc wydajność ogniw słonecznych wykonanych z perowskitu o 20% [81] lub 30% [7] w zależności od projektu urządzenia.

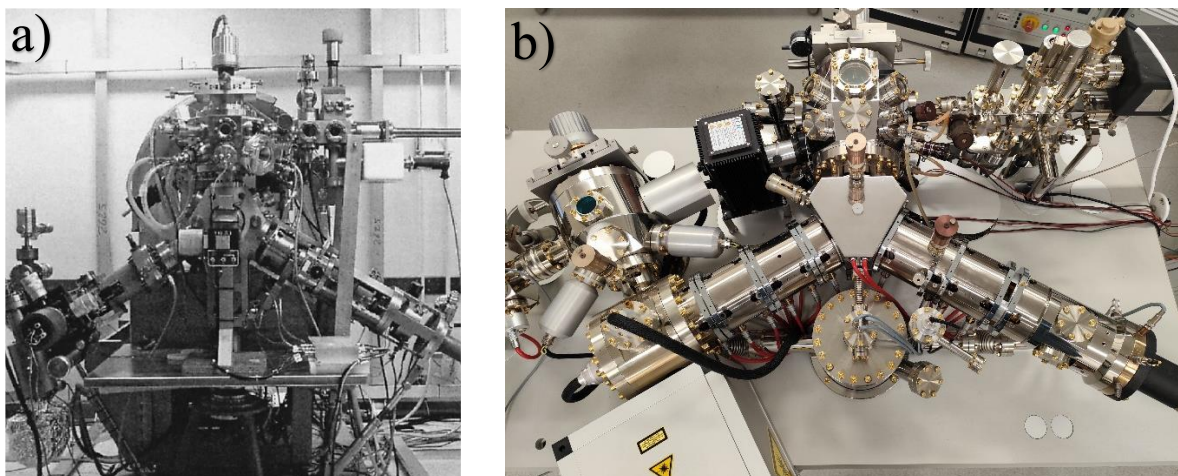
Dobra przewodność elektryczna nie idzie w parze z przewodnością termiczną β -antymonenu. Wynosi ona jedynie $7,9 \frac{W}{m \cdot K}$ w 300 K. Dla porównania, wyznaczona dla grafenu wartość tego parametru osiąga $3716,6 \frac{W}{m \cdot K}$ w 300 K. Powodem słabej przewodności termicznej antymonenu jest mała prędkość grupowa nośników ładunków elektrycznych, mała wartość temperatury Debye'a oraz relatywnie duża odległość między podsieciami warstwy Sb [82]. Powyższa właściwość, w połączeniu z efektem Seebecka, świadczy o użyteczności β -antymonenu w urządzeniach generujących prąd elektryczny.

Optyczne właściwości antymonenu różnią się w zależności od jego odmiany alotropowej. Współczynnik załamania promieniowania elektromagnetycznego z zakresu UV wyznaczony dla α -antymonenu wynosi 3,6, natomiast dla fazy beta wartość ta osiąga 2,0 [62]. Wysoka wartość tego parametru umożliwia zastosowanie tego materiału jako wewnętrzna warstwa absorberów promieniowania z zakresu UV. Emisyjne właściwości β -antymonenu zostały zmierzone dla przypadku nanowstążek. Sb w tej postaci jest zdolne do emisji promieniowania o długości fali równej 610 nm [83].

Antymonen wykazuje selektywną adsorpcję molekuł i atomów. Cząsteczki takie jak NH_3 , SO_2 , NO , NO_2 są dobrze adsorbowane na jego powierzchni, podczas gdy inne, np. N_2 , CO_2 , O_2 , H_2O , CO nie wykazują adsorpcji na tym materiale. Z tego względu antymonen może zostać użyty w produkcji sorbentów substancji trujących lub ich czujników. Co więcej,

właściwości adsorpcyjne antymonenu znalazły już zastosowanie w prototypowych czujnikach substancji biologicznych związanych z komórkami nowotworowymi. Antymonen pełni w nich rolę czynnika wzmacniającego selektywność, a przez to czułość urządzeń, która sięga poziomu femtomoli [84, 85].

3. Aparatura



Rys. 3.1 a) Pierwszy model mikroskopu SPLEEM [86]; b) mikroskop SPLEEM znajdujący się w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.

Mikroskopia elektronowa sięga swoimi początkami lat 20. XX wieku. Znaczny wkład w rozwój technik obrazowania miało doświadczenie Davissona i Germera (rok 1927) potwierdzające falową naturę elektronów postulowaną przez de Broglie'a. Kilka lat później dokonano przełomowego odkrycia soczewki magnetycznej. Pozwoliło to na kontrolę zbieżności wiązki elektronów oraz zainspirowało naukowców do stworzenia wielu metod obrazowania mikroskopowego. Skonstruowane zostały np. skaningowe mikroskopy elektronowe SEM (*Scanning Electron Microscope*) oraz transmisyjne mikroskopy elektronowe TEM, które dziś stanowią podstawowe narzędzia do obserwacji materii stałej. Kilkanaście lat później zaprojektowano również mikroskopy emisyjne wykorzystujące bombardowanie elektronami w celu obrazowania powierzchni materiałów. Początkowo uważano, że główny wkład do tworzenia obrazu stanowią elektrony wtórne. Wkrótce zauważono, że znaczną część obserwowanego sygnału stanowią elektrony ulegające dyfrakcji oraz interferencji wskutek elastycznego rozpraszania wstecznego (w dalszej części pracy zwane odbitymi). Stworzyło to fundamenty do powstania urządzeń bazujących na tym zjawisku - mikroskopów niskoenergetycznych elektronów LEEM. Największą zaletą tej aparatury jest obserwacja w czasie rzeczywistym zmian zachodzących na powierzchni, przykładowo w trakcie tworzenia materiałów warstwowych (np. wskutek wzrostu epitaksjalnego) lub przejść fazowych (np. wskutek zmian temperatury). Ta cecha stanowi o unikalności urządzenia, gdyż standardowe mikroskopy elektronowe są zazwyczaj przeznaczone do obrazowania gotowych preparatów.

Głównym twórcą techniki LEEM jest profesor Ernst Bauer, który wraz ze swoimi współpracownikami badał zjawiska odbicia niskoenergetycznych elektronów od powierzchni kryształów [87, 88]. W czasie powstawania koncepcji LEEM standardem były rtęciowe pompy

dyfuzyjne oraz szklana aparatura. Ograniczone warunki próżniowe nie pozwalały na skuteczne oczyszczanie badanych materiałów. Względną czystość powierzchni utrzymywano poprzez jej bombardowanie jonami w trakcie obrazowania. Brak ultrawysokiej (UHV – *Ultra High Vacuum*) próżni wpływał negatywnie na zdolność rozdzielczą mikroskopu, która nie przekraczała setek nanometrów.

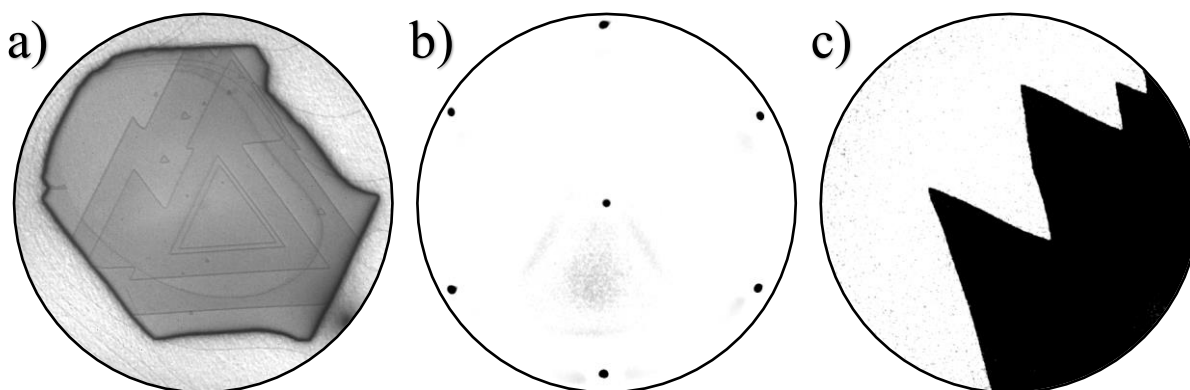
Z tego względu mikroskopia niskoenergetycznych elektronów rozwijała się wraz z postępem technologicznym w dziedzinach optyki elektronowej oraz ultrawysokiej próżni. Kluczowe okazało się np. opracowanie techniki umieszczania przesłon w ognisku obiektywu. Powoduje to zwiększenie rozdzielczości obrazu poprzez odcięcie z wiązki elektronów o niejednorodnej energii. Zaprojektowano również ultracienkie powielacze elektronowe, które wyeliminowały problem małego natężenia tworzonych obrazów. Problem niewystarczającej próżni został rozwiązany poprzez zastosowanie wydajnych pomp jonowych oraz stali kwasoodpornej w procesie tworzenia komór aparaturowych.

Rozwój optyki elektronowej oraz metod otrzymywania UHV zaowocował powstaniem pierwszego działającego prototypu LEEM w latach 80. XX wieku [89]. Obecnie mikroskopy LEEM dostępne są komercyjnie, natomiast sama technika doczekała się pochodnych metod np. SPELEEM (*Spectroscopic Low Energy Electron Microscopy*), czy też SPLEEM. Pierwsza z nich doposaża standardową konstrukcję mikroskopu w analizator energii umożliwiając przeprowadzanie jakościowych badań składu chemicznego próbki. Druga umożliwia obserwację domen magnetycznych ferromagnetyków. Nieodłącznym elementem mikroskopii niskoenergetycznych elektronów jest tryb LEED pozwalający na tworzenie obrazów dyfrakcyjnych badanych powierzchni.

Każdy z mikroskopów niskoenergetycznych elektronów składa się z trzech kolumn: i) kolumny oświetleniowej, ii) kolumny pierwotnego obrazowania, iii) kolumny wtórnego obrazowania. Mikroskop umieszczany jest na stole wspieranym przez poduszki powietrzne. Niweluje to drgania mechaniczne ograniczające rozdzielczość tworzonych obrazów. Unikalną modyfikację standardowego mikroskopu LEEM stanowi wyposażenie go w działło spinowo spolaryzowanych elektronów (SPLEEM). Chociaż urządzenie w tej konfiguracji zostało zaprojektowane niedługo po powstaniu pierwszego prototypu LEEM [90, 91] (rys. 3.1a), to obecnie istnieją jedynie dwa mikroskopy, które je aktywnie wykorzystują. Jeden z nich zlokalizowany jest w Narodowym Laboratorium Lawrence’a w Berkeley (USA), natomiast drugi znajduje się w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie (rys. 3.1b). Opis konstrukcji ostatniego z wymienionych stanowi temat podrozdziału 3.1 Konstrukcja mikroskopu SPLEEM.

Mikroskop znajdujący się w Instytucie Fizyki w Lublinie posiada zdolność pracy w trzech trybach: LEEM, LEED oraz SPLEEM. Pierwszy z nich umożliwia tworzenie obrazów rzeczywistych, drugi – dyfrakcyjnych, natomiast trzeci – zależnych od polaryzacji spinowej elektronów. Poszczególne mody obrazowania umożliwiają obserwację topografii próbek

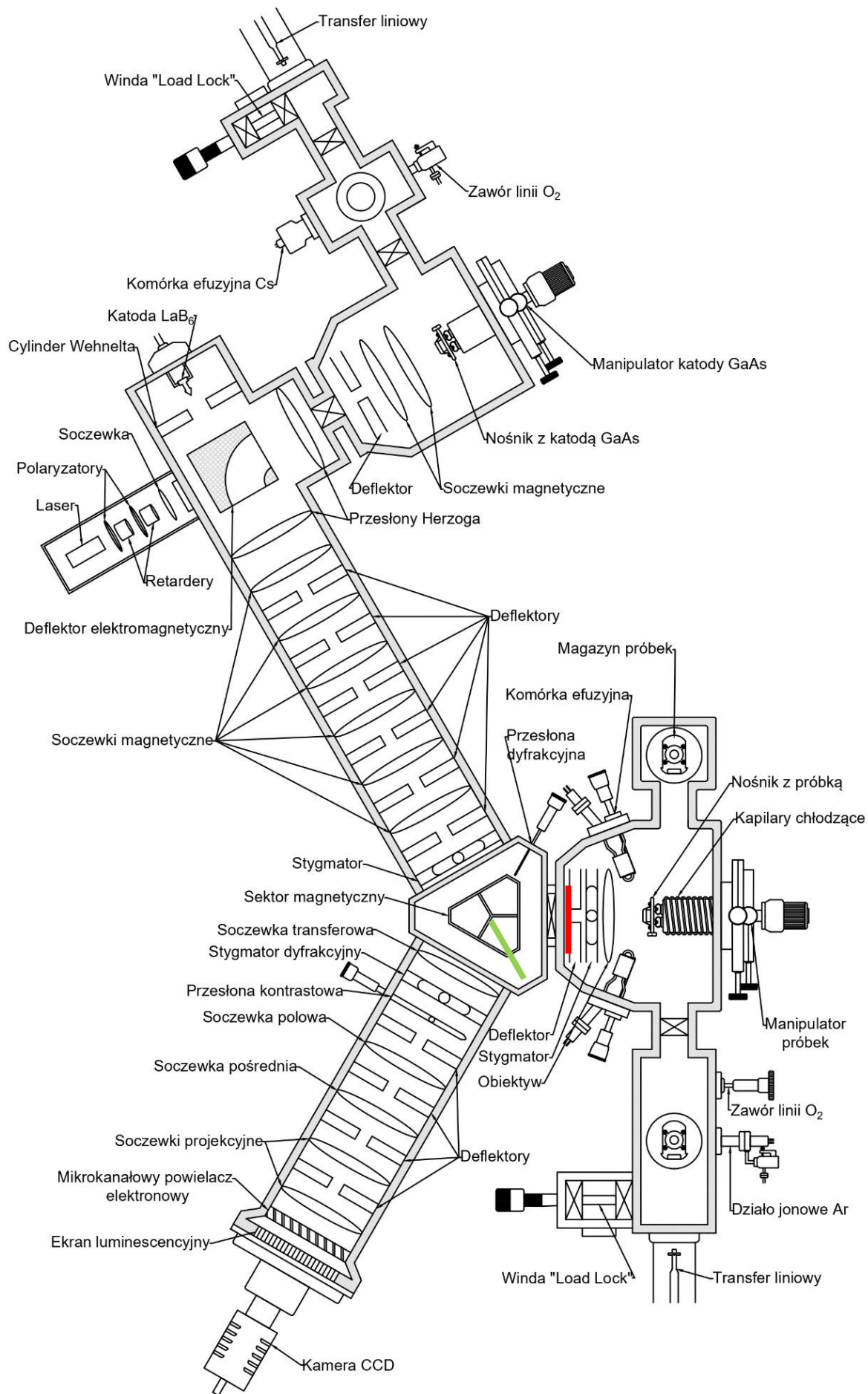
(LEEM) (rys. 3.2a), struktury krystalograficznej (LEED, μ LEED) (rys. 3.2b) oraz domen magnetycznych ferromagnetyków (SPLEEM) (rys. 3.2c). Mechanizmy oraz zjawiska stojące za tworzeniem obrazów w każdym z wymienionych trybów stanowią temat podrozdziału 3.2 Tworzenie obrazu w mikroskopie SPLEEM.



Rys. 3.2 a) Obraz LEEM wyspy β -antymonenu na podłożu WL-Sb/W(110), $FoV = 4 \mu\text{m}$, $E = 1,2 \text{ eV}$; b) obraz LEED powierzchni Ni(111), $E = 41,5 \text{ eV}$; c) obraz SPLEEM powierzchni 6 ML Fe/W(110), $FoV = 50 \mu\text{m}$, $E = 3,25 \text{ eV}$.

Komora główna mikroskopu wyposażona jest w szereg komórek efuzyjnych umożliwiających przeprowadzanie epitaksji z wiązki molekularnej (MBE). Ta metoda jest z powodzeniem stosowana w celu wytwarzania ultracienkich warstw materiałów (materiałów 2D) na powierzchniach wybranych podłoży. Użycie wiązki molekularnej umożliwia również domieszkowanie oraz tworzenie złożonych związków chemicznych przy zastosowaniu współosadzania z kilku komórek efuzyjnych. Nośnik podłoży wyposażony jest w żarnik wolframowy powalający na zmianę temperatury próbki w trakcie prowadzenia syntezy. Szczegółowy opis przygotowywania podłoży oraz wytwarzania próbek został zawarty w podrozdziale 3.3 Synteza próbek. W połączeniu z obrazowaniem na żywo komora główna mikroskopu LEEM stanowi kompaktowe laboratorium wykorzystywane do wytwarzania oraz charakteryzowania materiałów 2D.

Rozdział aparaturowy zamykają krótkie opisy technik uzupełniających (3.4. Techniki uzupełniające) użytych w celu otrzymania wyników eksperymentalnych przedstawionych w niniejszej pracy. Podczas badań korzystano z aparatury ARPES celem otrzymania map struktur elektronowych wytworzonych heterostruktur. Obrazy dyfrakcyjne RHEED pozwoliły na kontrolę struktury krystalograficznej antymonenu syntezowanego w aparaturze ARPES. Obrazy STM stanowiły uzupełnienie wyników LEEM dotyczących morfologii próbek. Obrazy TEM umożliwiły potwierdzenie obecności antymonenu na granicy między podłożem Si(111)-(6x6)Au, a trójwymiarowym Sb. Wyniki obliczeń DFT pozwoliły na określenie wkładu poszczególnych orbitali w strukturę elektronową układów warstwowych zawierających antymonen.



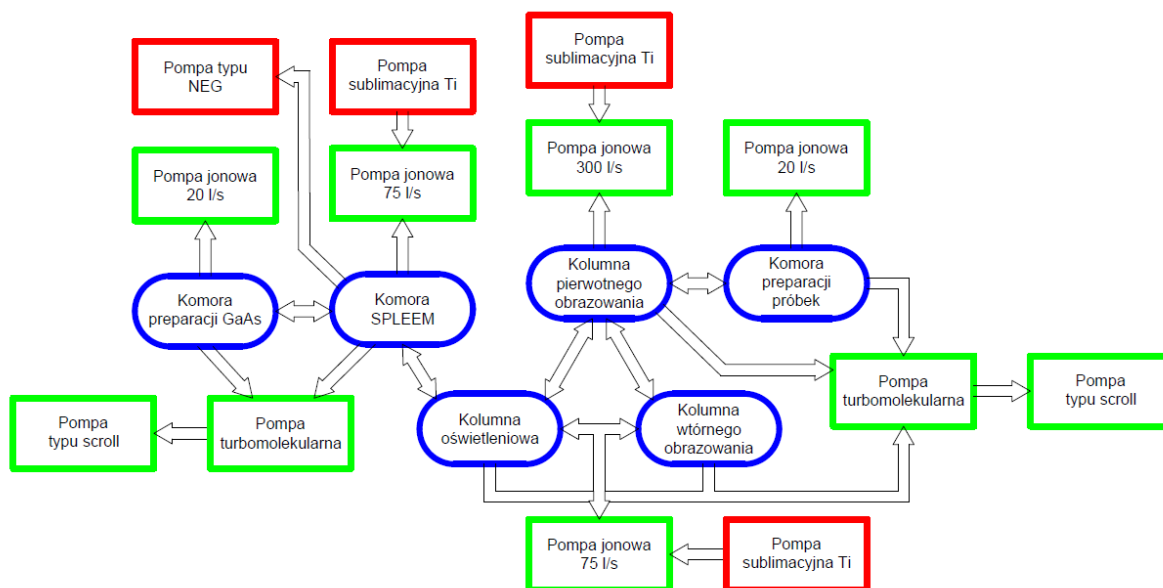
Rys. 3.3 Schemat poglądowy mikroskopu Spleem. Zielona linia – płaszczyzna tworzenia obrazu rzeczywistego. Czerwona linia – płaszczyzna tworzenia obrazu dyfrakcyjnego.

3.1. Konstrukcja mikroskopu SPLEEM

Na przestrzeni lat powstało wiele koncepcji dotyczących budowy mikroskopów LEEM. Opracowano między innymi kompaktowe urządzenia odpowiednie dla małych laboratoriów, jak i obszerne mikroskopy łączące wiele metod badawczych. Te drugie zazwyczaj spotkać można w synchrotronach. Jedną z głównych motywacji do poszukiwania nowych rozwiązań technologicznych stanowiło zwiększenie rozdzielczości otrzymywanych obrazów. W tym celu stosowano coraz bardziej zaawansowane obiektywy, lustra elektronowe, deflektory i stygmatory. Jednocześnie modyfikowano urządzenia w celu otrzymywania nowych metod badawczych. Przykładem jest mikroskop SPLEEM (rys. 3.3), którego konstrukcji poświęcony jest niniejszy rozdział.

Wnętrze mikroskopu LEEM jest odizolowane od wpływu zmiennych zewnętrznych pól elektrycznych i magnetycznych. Ich obecność może zaburzać kontrolę nad torem ruchu wiązki elektronów. W przeszłości mikroskop umieszczano w otoczeniu cewek Helmholtza mających za zadanie ekranować stałe i zmiennie pola magnetyczne i elektryczne w obszarze próbek. Obecnie takie rozwiązanie jest mało efektywne. Dlatego też mikroskopy LEEM najczęściej pokryte są powłoką wykonaną z mumetalu – stopu niklu oraz żelaza z niewielkim dodatkiem miedzi i molibdenu. Mumetal należy do grupy miękkich ferromagnetyków i posiada bardzo wysoką wartość przenikalności magnetycznej (ok. 10^6). Dzięki temu wnętrze mikroskopu jest skutecznie chronione przed zewnętrznym polem statycznym i wolnozmiennym magnetycznym. Dodatkowym zabezpieczeniem jest zachowanie możliwie największego zagęszczenia elementów optycznych mikroskopu. Zewnętrzne pola elektrostatyczne i magnetyczne są zaniedbywalne w porównaniu do pól wytwarzanych np. przez soczewki magnetyczne.

Ograniczenie przestrzeni wewnątrz mikroskopu sprzyja również tworzeniu próżni. Mikroskop SPLEEM podzielony jest zaworami na sekcje, z których każda posiada zestaw pomp. Zapewniają one warunki próżniowe rzędu 10^{-11} mbar w kolumnach, przez które przechodzi wiązka elektronowa, oraz $10^{-9} - 10^{-10}$ mbar w komorach preparacyjnych. Układ próżniowy mikroskopu został przedstawiony na rys. 3.4. Próżnię wstępną (10^{-3} mbar) w mikroskopie zapewniają dwie pompy typu scroll. Warunki wysokiej próżni (10^{-6} mbar) zapewniają dwie pompy turbomolekularne. Ultra wysoka próżnia ($10^{-10} - 10^{-11}$ mbar) jest tworzona i utrzymywana przez pompy jonowe rozmieszczone we wszystkich sekcjach mikroskopu. Ponadto każda z kolumn urządzenia wyposażona jest w tytanowe pompy sublimacyjne, które doraźnie wspomagają proces tworzenia próżni. Do komory SPLEEM dołączono dodatkowo dedykowaną do pochłaniania wodoru pompę typu NEG (*Non-Evaporable Getter*), aby spełnić wysokie wymagania próżniowe katody spinowo spolaryzowanych elektronów.



Rys. 3.4 Schemat blokowy układu próżniowego mikroskopu SPLEEM.

3.1.1. Kolumna oświetleniowa

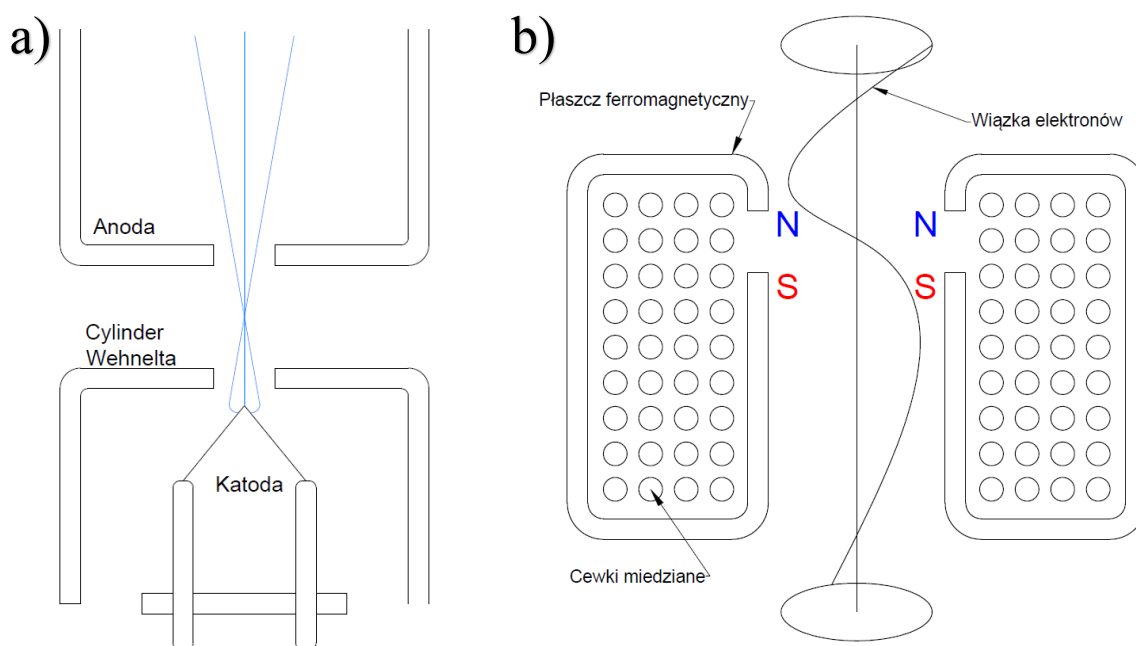
Zadaniem kolumny oświetleniowej jest wytworzenie oraz uformowanie wiązki elektronów. Najważniejszym parametrem świadczącym o wydajności źródła elektronów jest intensywność B . Definiowana jest jako stosunek natężenia (I) do iloczynu kąta rozwarcia stożka tworzonego przez wiązkę elektronów (Ω) i powierzchni przekroju poprzecznego źródła (A):

$$B = \frac{dI}{d\Omega \cdot dA} = \frac{I}{\pi^2 \cdot \theta_0^2 \cdot r_0^2} \quad (3.1)$$

W powyższej zależności θ_0^2 oznacza połowę kąta rozwarcia stożka wiązki elektronów, natomiast r_0 to promień przekroju poprzecznego wiązki w najwęższym punkcie katody [93]. W mikroskopie LEEM otrzymywana intensywność powinna być wystarczająca do pracy z polem widzenia równym $1 \mu\text{m}$. Kąt rozwarcia stożka wiązki elektronów zapewnia oświetlenie obszaru o średnicy ok. $100 \mu\text{m}$. Powyższe parametry określają przedział możliwych do uzyskania powiększeń. Intensywność tworzonej wiązki ma znaczący wpływ na uzyskanie wystarczającego stosunku sygnału do szumu oraz na rozdzielczość obrazu. Ten tworzony jest w tylnej płaszczyźnie ogniskowej obiektywu. Z powodu relatywnie dużej odległości od źródła do tego miejsca, często jedynie ułamek wyemitowanych elektronów dociera do celu.

Najważniejszym elementem kolumny oświetleniowej jest działło (rys. 3.5a), w którym znajduje się źródło elektronów. Jest nim katoda wykonana z monokryształu sześcioborku lantanu (LaB_6). Katoda posiada kształt stożka z płaskim wierzchołkiem o średnicy $10\text{-}20 \mu\text{m}$. Emisja elektronów odbywa się wskutek oporowego grzania do temperatury ok. 1873 K . Zaletą LaB_6 jest mała wartość pracy wyjścia ($2,7 \text{ eV}$). W efekcie zapewnia wysoką intensywność przy relatywnie niskiej temperaturze grzania. Wydłuża to również czas życia katody.

Dzięki temu rzadziej występuje konieczność zapowietrzania systemu celem wymiany źródła elektronów. Katoda LaB_6 zapewnia wysoką stabilność pracy. Pozwala to na precyzyjne określanie względnych zmian pracy wyjścia badanego materiału z użyciem obrazowania LEEM. Kosztem wyżej wymienionych zalet są stosunkowo wysokie wymagania próżniowe źródła (poniżej 10^{-7} mbar), kruchość uchwytu katody oraz jej podatność na szok termiczny. Z tego względu zarówno montaż, jak i rozgrzewanie katody LaB_6 wymaga więcej czasu niż w przypadku używanych dawniej katod wolframowych. Działo elektronowe montowane jest na membranie, której nachylenie kontroluje się za pomocą trzech śrub. Umożliwia to wstępne skierowanie wiązki elektronów wzdłuż osi optycznej mikroskopu.



Rys. 3.5 a) Schemat działła elektronowego; **b)** schemat soczewki magnetycznej [92].

Oprócz katody LaB_6 działło elektronowe zawiera cylinder Wehnelta oraz anodę. Różnica potencjałów między anodą a katodą (20 kV) pozwala na przyspieszenie wiązki elektronów w kierunku kolejnych elementów mikroskopu. Wysoka energia elektronów ułatwia kontrolowanie wiązki poprzez ograniczenie wpływu zewnętrznych pól magnetycznych i elektrycznych. Napięcie przykładane do cylindra Wehnelta steruje liczbą elektronów wydostających się z działła elektronowego. Umożliwia to regulację intensywności wiązki obrazującej. Dodatkową funkcją cylindra Wehnelta jest ograniczenie emisji niepożądanych elektronów pochodzących z bocznych stref katody. Ze względu na odmienną energię, ich obecność wpływałaby negatywnie na zbieżność oraz monochromatyczność wiązki.

W przestrzeni poza działem elektronowym spójność wiązki zapewniana jest przez soczewki magnetyczne (rys.3.5b). Ferromagnetyczne rdzenie tych urządzeń generują w szczeliny soczewki pole magnetyczne o symetrycznym rozkładzie. Sterując siłą pola można kontrolować stopień skupienia/rozproszenia wiązki elektronów. W zależności od potrzeby,

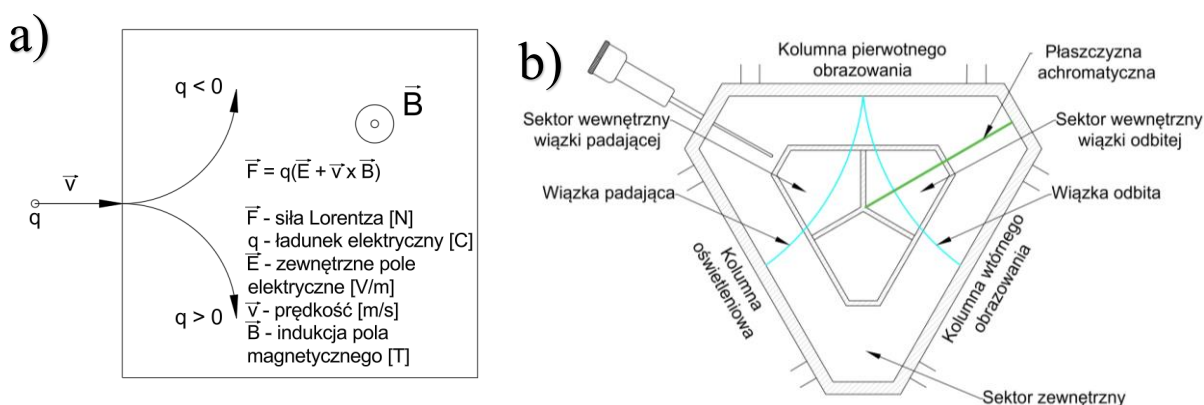
niektóre soczewki wykorzystują specjalnie zaprojektowane nabiegunniki w celu ustalenia pożądanego rozkładu pola magnetycznego w przestrzeni. Podczas obrazowania w trybie LEEM oraz LEED podstawowym zadaniem soczewek w kolumnie oświetleniowej jest skupienie wiązki elektronów w tylnej płaszczyźnie ogniskowej obiektywu. Odbywa się to we współpracy z sektorem magnetycznym, który transferuje wiązkę między kolumnami. W czasie obrazowania SPLEEM soczewki kolumny oświetleniowej biorą udział w obrocie wektora polaryzacji wiązki elektronów w płaszczyźnie prostopadłej do osi optycznej.

Działanie soczewek obarczone jest aberracjami, które zmniejszają rozdzielczość tworzonego obrazu. Aberracja chromatyczna wynika z dyspersji energetycznej wiązki elektronów. Elektrony różniące się energią reagują w inny sposób na pole magnetyczne wytwarzane przez soczewki. W efekcie zbieżność wiązki ulega pogorszeniu. Dyspersja energetyczna wiązki jest indywidualną cechą katody używanej w dziale elektronowym. Dla LaB_6 jej wartość wynosi 0,4 eV. Ograniczenie tego parametru jest wspomagane przez cylinder Wehnelta.

Aberracja sferyczna wynika z niejednorodnego rozkładu pola magnetycznego w szczeliny soczewki. Wynika to z niedoskonałości jej wykonania. W konsekwencji występują różnice w skupieniu/rozproszeniu wiązki elektronów, zależne od odległości jej toru ruchu od osi optycznej. Zniwelowanie aberracji sferycznej odbywa się poprzez sterowanie wiązką w taki sposób, aby miejsce jej transmisji przypadało zawsze w centrum kolejnych soczewek. Dokonuje się tego za pomocą deflektorów magnetycznych – dwóch par cewek, w których wytwarzane pole magnetyczne odchyła wiązkę elektronów w dwóch płaszczyznach. Te urządzenia umieszczone są za każdą z soczewek. Umożliwia to precyzyjną korektę toru ruchu elektronów w kluczowych punktach mikroskopu. Zakłada się, że wiązka elektronów nie powinna odbiegać od osi optycznej o więcej niż 10% średnicy szczeliny soczewki magnetycznej [94].

Znaczny wpływ na jakość obrazu ma astygmatyzm. Jego źródłem są niedoskonałości wykonania soczewek magnetycznych oraz nachylenie próbki względem osi optycznej mikroskopu. Astygmatyzm polega na odmiennych zdolnościach ogniskowania soczewki wzdłuż określonych osi symetrii. Jego korekcy dokonuje się za pomocą stygmatorów złożonych z zestawu cewek. Są one sprzężone w taki sposób, aby generowane między nimi pole magnetyczne pozwalało na zmianę kształtu wiązki elektronów. Ten powinien być symetryczny względem osi optycznej mikroskopu.

Pozostałe elementy kolumny oświetleniowej (deflektor elektromagnetyczny, apertury Herzoga) są częścią spinowo spolaryzowanej części mikroskopu. Ich przeznaczenie zostanie opisane w podrozdziale 3.1.4. Sekcja spinowo spolaryzowanych elektronów. Podczas używania standardowych trybów (LEEM, LEED) te elementy pozostają wyłączone, aby nie zakłócać transmisji wiązki elektronowej pochodzącej z katody LaB_6 .



Rys. 3.6 a) Schemat działania siły Lorentza w sektorze magnetycznym. Na podstawie [95];
b) schemat sektora magnetycznego.

3.1.2. Kolumna pierwotnego obrazowania

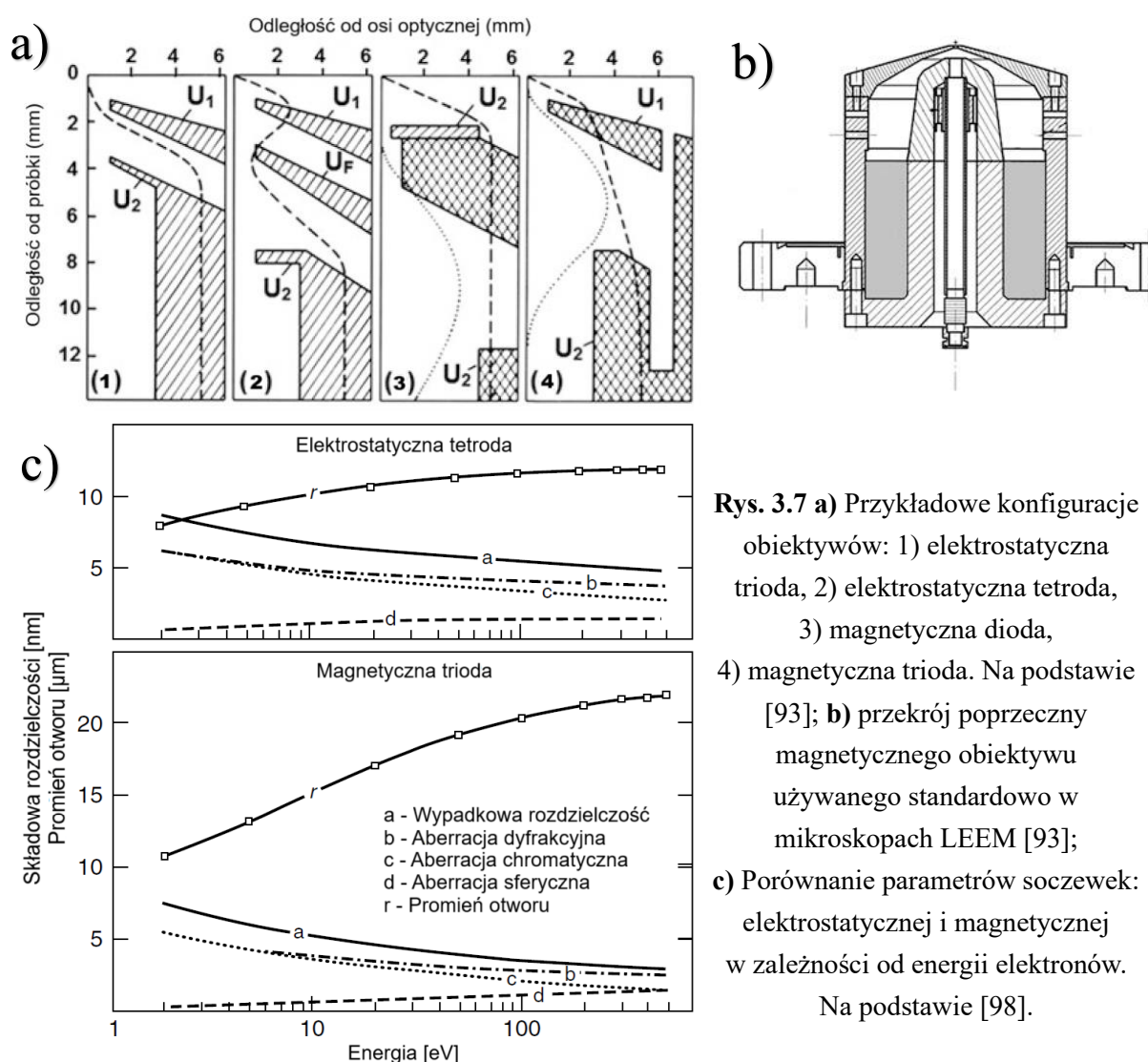
Wiązka elektronów opuszczająca kolumnę oświetleniową trafia do kolumny pierwotnego obrazowania. W tym miejscu znajduje się najważniejszy element mikroskopu – obiektyw. Kolumna pierwotnego obrazowania jest również miejscem preparatyki próbek, która zostanie opisana szerzej w rozdziale 3.3. Synteza próbek.

Przenoszenie wiązki elektronowej między kolumnami mikroskopu odbywa się z użyciem sektora magnetycznego (deflektora), który wykorzystuje w tym celu siłę Lorentza (rys. 3.6a). Jej źródłem jest pole magnetyczne wytwarzane w deflektorze łączącym wszystkie trzy kolumny mikroskopu pod kątem 60° (rys. 3.6b). Najprostsze deflektory wprowadzają astygmatyzm oraz aberracje do tworzonego obrazu. W wyniku odchylenia wiązka jest rozciągnięta w jednym z kierunków ogniskowania. Powodem tego jest ograniczona dyspersja energetyczna elektronów. Stopień astygmatyzmu jest definiowany przez kąt odchylenia elektronów w sektorze. Im mniejszy kąt, tym mniej asymetryczna w przestrzeni jest wiązka. Z tego powodu, wśród różnych konstrukcji deflektorów proponowano rozwiązania o jak najmniejszym kącie odchylenia, nawet o jedynie 10° [96]. Obecnie stopień zaawansowania sektorów magnetycznych pozwala na wyeliminowanie problemu astygmatyzmu i dystorsji obrazu. Dokonuje się tego poprzez odpowiednie uformowanie elementów generujących pole magnetyczne w taki sposób, aby odległość osi optycznej od krawędzi wiązki była jednakowa we wszystkich kierunkach podczas transmisji. Z tego względu sektor magnetyczny może być rozpatrywany jako urządzenie posiadające cechy soczewki.

Deflektor magnetyczny stosowany w mikroskopie SPLEEM jest podzielony na dwa sektory – wewnętrzny oraz zewnętrzny. Powyższą konfigurację stworzono na potrzeby połączenia mikroskopii elektronów Augera (AEM – *Auger Electron Microscopy*) z mikroskopią LEEM [97]. Wykorzystanie sektorów wytwarzających dwa różne pola magnetyczne umożliwia kontrolę nad wiązką o dwóch różnych energiach (padającą i odbitą) co ma miejsce w przypadku

metody AEM. Z punktu widzenia mikroskopii LEEM, takie rozwiązanie ułatwia tworzenie obrazów w ciemnym polu, którego podstawą jest pochylenie wiązki odbitej względem osi optycznej.

Sektor magnetyczny jest również miejscem, w którym znajduje się przesłona dyfrakcyjna. Jest ona używana do badań struktury krystalograficznej próbek w trybie LEED. Przesłona umożliwia ograniczenie rozmiaru wiązki oświetlającej. Zwiększa to jej dywergencję skutkując otrzymaniem wyraźnych plamek na obrazie dyfrakcyjnym. Przesłona dyfrakcyjna wyposażona jest w trzy otwory: i) 400 μm ; i) 100 μm iii) 30 μm . Użycie ostatniej z wymienionych umożliwia oświetlenie elementów powierzchni o rozmiarach 500 nm (tzw. tryb μLEED).



Rys. 3.7 a) Przykładowe konfiguracje obiektywów: 1) elektrostatyczna trioda, 2) elektrostatyczna tetroda, 3) magnetyczna dioda, 4) magnetyczna trioda. Na podstawie [93]; **b)** przekrój poprzeczny magnetycznego obiektywu używanego standardowo w mikroskopach LEEM [93]; **c)** Porównanie parametrów soczewek: elektrostatycznej i magnetycznej w zależności od energii elektronów. Na podstawie [98].

Elektrony odchylone przez sektor magnetyczny trafiają do obiektywu wyposażonego w deflektor oraz stygmat. W obszarze między obiektywem a próbką dochodzi do

spowolnienia wiązki elektronowej. Ze względu na różne energie elektronów wchodzących i wychodzących obiektyw jest też nazywany soczewką immersyjną. Najważniejszą cechą obiektywu jest jego zdolność rozdzielcza. Jej wartość zależy od parametrów takich jak: energia początkowa elektronów E_0 , energia końcowa elektronów E , dyspersja energetyczna wiązki ΔE oraz kąt odchylenia elektronów od osi optycznej θ_0 . Na rozdzielczość wpływają również aberracje będące nieodłączną cechą wszystkich soczewek – chromatyczna C_c , sferyczna C_s oraz dyfrakcyjna C_d . Wpływ wyżej wymienionych czynników na rozdzielczość δ może zostać opisany poniższą zależnością:

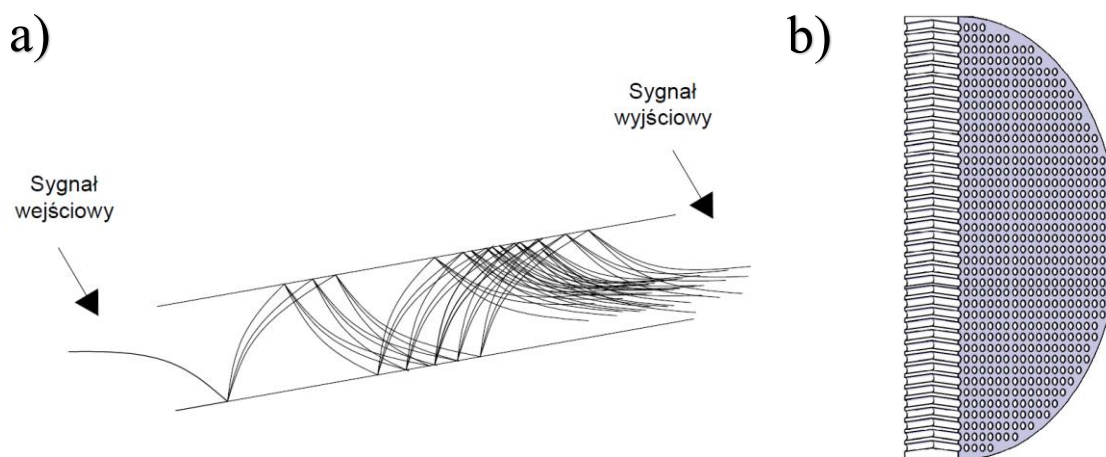
$$\delta \sim [(C_c \cdot \theta_0 \cdot \frac{\Delta E}{E})^2 + (C_s \cdot \theta_0^3)^2 + (0.6 \cdot \frac{\lambda_0}{\theta_0})^2]^{\frac{1}{2}} \quad (3.2)$$

gdzie λ_0 jest długością fali elektronów odbitych od próbki, natomiast θ_0 jest miarą rozbieżności wiązki [93]. Parametr θ_0 jest uzależniony od promienia otworu obiektywu, przez który wchodzi oraz wychodzi wiązka elektronów.

Obiektyw stosowany w mikroskopie SPLEEM jest jedną z wielu proponowanych konfiguracji (rys. 3.7a). Różnią się one przebiegiem osiowego pola elektrycznego (kropkowana linia) i magnetycznego (kreskowana linia). W każdej z konfiguracji próbka stanowi jedną z elektrod obiektywu. Jest to unikalna cecha konstrukcyjna mikroskopów LEEM pozwalająca na skuteczne spowalnianie elektronów obrazujących. W przypadku mikroskopu SPLEEM znajdującego się w Lublinie zastosowano obiektyw magnetyczny (rys. 3.7b). Obiektywy magnetyczne są obecnie powszechnie stosowane i wyparły soczewki elektrostatyczne, ze względu na mniejsze aberracje (przekładające się na lepszą rozdzielczość) oraz większy optymalny promień otworu (zapewniający lepszą transmisję wiązki) (rys. 3.7c). Teoretycznie wyznaczona rozdzielczość magnetycznych obiektywów (obliczona dla energii ok. 10 eV), zawiera się w przedziale 4-8 nm, jednakże w rzeczywistości może przyjmować większą wartość [93]. Powodem tego jest pominięcie w obliczeniach efektów wynikających z niedoskonałości pozostałych elementów optycznych mikroskopu, czy też dryfu próbki.

Obiektyw znajduje się zazwyczaj w odległości milimetra od badanej próbki (w przypadku diody magnetycznej w odległości 2 mm). Na tym odcinku elektrony obrazujące spowalniane są do niskiej energii (poniżej 500 eV). Umożliwia to konfiguracja mikroskopu, w której próbka znajduje się na potencjale zbliżonym do potencjału źródła elektronów LaB₆. Sterując napięciem przykładanym do próbki można kontrolować energię elektronów docierających do jej powierzchni. W przypadku obrazowania krystalicznych próbek, niskoenergetyczne elektrony ulegają dyfrakcji oraz interferencji na atomowo uporządkowanych warstwach. Po powrocie do obiektywu tworzą obraz dyfrakcyjny w jego tylnej płaszczyźnie ogniskowania (zaznaczonej kolorem czerwonym na rys. 3.3). Wychodząc z soczewki immersyjnej elektrony ponownie są przyspieszane przez napięcie 20 kV i powracają do sektora magnetycznego. Przeciwnie skierowany wektor prędkości powoduje ich odchylenie do kolumny wtórnego obrazowania. Soczewkujące właściwości deflektora skutkują utworzeniem płaszczyzny achromatycznej zlokalizowanej w połowie drogi, jaką w sektorze

przebywa wiązka odbita (zaznaczonej na rys. 3.6b oraz rys. 3.3 kolorem zielonym). Z uwagi na symetrię deflektora, w tym punkcie promienie zbiegającej się wiązki są antysymetryczne i ulegają skupieniu w niejednorodnym polu magnetycznym [94, 97]. Obraz utworzony w tym miejscu jest wolny od dystorsji oraz astygmatyzmu. W ten sposób powstaje pierwszy obraz rzeczywisty próbki. W kolejnym etapie transmisji wiązka przechodzi przez kolumnę wtórnego obrazowania.



Rys. 3.8 a) Schemat poglądowy zasady działania powielacza elektronów [95];
b) mikrokanałowe powielacze elektronowe połączone w konfiguracji Chevron.

3.1.3. Kolumna wtórnego obrazowania

W kolumnie wtórnego obrazowania dochodzi do wyboru pomiędzy obrazem dyfrakcyjnym, a rzeczywistym. Również tutaj dobierane jest powiększenie obrazu. Wiązka trafiająca do kolumny wtórnego obrazowania jest ponownie skupiana w osi optycznej mikroskopu. Soczewki transferowa oraz polowa pozwalają na obrazowanie tylnej płaszczyzny ogniskowej obiektywu (obrazu dyfrakcyjnego). Ze względu na to, że płaszczyzna ta znajduje się przed sektorem magnetycznym (poza jego płaszczyzną achromatyczną), obarczona jest dystorsjami spowodowanymi odchyleniem wiązki elektronów. Aby zapobiec zniekształceniom obrazu, tuż za soczewką transferową umieszczony jest stygmator dyfrakcyjny pozwalający na korektę dystorsji. Obserwacja obrazu rzeczywistego odbywa się w wyniku współpracy soczewek: transferowej, polowej oraz pośredniej. Tworzony obraz pozbawiony jest wad optycznych ze względu na miejsce jego powstawania (płaszczyzna achromatyczna sektora magnetycznego) i nie wymaga dalszej korekty.

Wybór pomiędzy obrazem dyfrakcyjnym, a rzeczywistym, odbywa się poprzez maksymalne pomniejszanie jednego z nich przy jednoczesnym powiększaniu drugiego. Z punktu widzenia uzyskanej rozdzielczości kluczowe jest, aby w trakcie tego zabiegu nie doszło do przesunięcia płaszczyzny obrazowania poza środek sektora magnetycznego (obraz

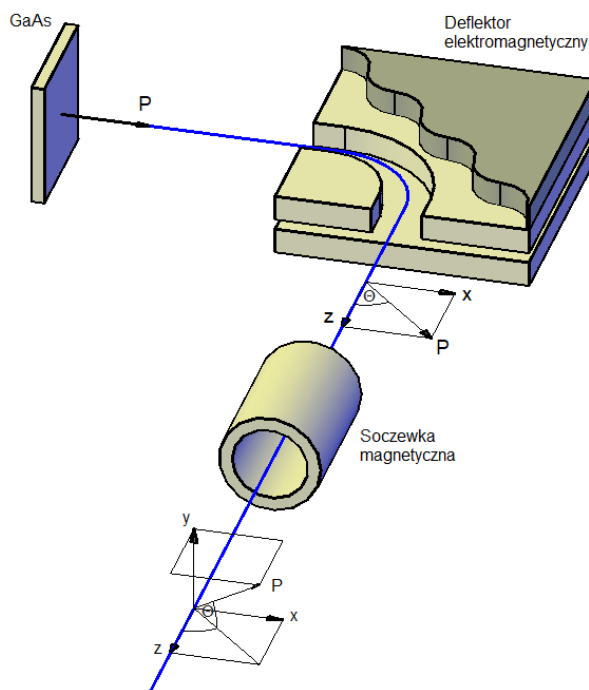
rzeczywisty) oraz tylną płaszczyznę ogniskowania obiektywu (obraz dyfrakcyjny). Zapobiega temu odpowiedni projekt soczewek, ich precyzyjne wykonanie oraz wyrównanie toru ruchu wiązki do osi optycznej mikroskopu. Dobór powiększenia obrazu (pola widzenia) realizowany jest za pomocą dwóch soczewek projekcyjnych.

Za soczewką transferową umieszczona jest przesłona umożliwiająca wzmocnienie kontrastu obrazu. Jej zadaniem jest ograniczenie dywergencji wiązki za pomocą jednego z trzech otworów o średnicach 70 μm , 30 μm i 10 μm . Dobór otworu jest uzależniony od kompromisu pomiędzy aberracjami, a intensywnością. Mały rozmiar przesłony umożliwia utworzenie najbardziej równoległej wiązki elektronów niwelując wpływ aberracji. Wraz z malejącą aperturą zmniejsza się jednak transmisja wiązki, a przez to intensywność obrazu. Przykładowo, dla przesłony o rozmiarze 12 μm transmisja wynosi 3% [93].

Nawet bez przesłony kontrastowej intensywność obrazu rejestrowanego przez sam ekran luminescencyjny byłaby zbyt mała, aby zapewnić zadowalający stosunek sygnału do szumu. Z tego względu konieczne jest stosowanie wzmacniacza. W przypadku mikroskopów LEEM, stosowane są mikrokanalowe powielacze elektronowe. Stanowią je płytki o rozmiarach od kilku do kilkudziesięciu milimetrów, których powierzchnia wypełniona jest otworami o średnicy kilkunastu mikrometrów. Wykonane są z izolatora pokrytego warstwą materiału wykazującego wysoki współczynnik emisji elektronów wtórnych. Dzięki temu elektron wpadający do otworu wybija z jego ścianki kolejne elektrony. Ich następujące po sobie zderzenia stają się źródłem kolejnych emisji wtórnych powodując tym samym lawinowy wzrost liczby elektronów wychodzących z powielacza (rys. 3.8a). Otwory są pochylone pod kątem kilku stopni względem toru ruchu wiązki, aby zwiększyć prawdopodobieństwo zajścia zderzenia elektronu ze ścianką kanału. Standardowo stosowane są dwie płytki mikrokanalowych powielaczy ustawione w pozycji odbicia lustrzanego (rys. 3.8b). Jest to tzw. konfiguracja Chevron, zapewniająca większe wzmocnienie sygnału oraz zapobiegająca rozpraszaniu wstecznemu elektronów. Powielona wiązka elektronów trafia na ekran fluorescencyjny, w którym dochodzi do konwersji elektronów na fotony wskutek fluorescencji. Do wzmacniacza oraz ekranu przykładane jest wysokie napięcie określające jakość obrazu otrzymanego wskutek wzmocnienia. Wpływ wzmocnienia sygnału na jakość obrazu dla przypadku mikroskopii LEEM został opisany przez T. Dudena oraz E. Bauera [99]. Różnica napięć przyłożonych do wzmacniacza i ekranu nie może przekraczać 4,5 kV ze względu na możliwe wystąpienie wyładowania elektrycznego pomiędzy nimi. Z tego samego względu ciśnienie panujące w kolumnie wtórnego obrazowania nie może być wyższe niż 10^{-7} mbar. Sygnały świetlne z ekranu fluorescencyjnego konwertowane są na sygnał elektryczny za pomocą elementów światłoczułych zawartych w kamerze CCD (*charge-coupled device*). Powstały obraz przekazywany jest na ekran komputera w czasie rzeczywistym.

Kamera CCD umożliwia obrazowanie z rozdzielczością czasową sięgającą 0,01 sekundy. Mimo to, ze względu na kompromis między czasem akwizycji a intensywnością

obrazu, wartość ta różni się ze względu na tryb obrazowania lub stosowane powiększenie. Również zastosowanie przesłony kontrastowej będzie wymagało zwiększenia czasu akwizycji, ze względu na wyeliminowanie części wiązki elektronowej. Wartość stosunku sygnału do szumu zależna jest nie tylko od intensywności obrazu, ale również od statystyki. Liczba klatek składających się na końcowy obraz znacząco decyduje o tej wartości.



Rys. 3.9 Schemat poglądowy tzw. manipulatora spinów. Na podstawie [91, 95].

3.1.4. Sekcja spinowo spolaryzowanych elektronów

Sekcja spinowo spolaryzowanych elektronów stanowi miejsce wytwarzania wiązki elektronowej używanej do obrazowania powierzchni materiałów ferromagnetycznych. W tym celu do standardowego mikroskopu LEEM dołączone są dwie komory – komora preparacji GaAs oraz komora główna GaAs (rys. 3.3, rys. 3.4). W pierwszej z nich oczyszcza się oraz przygotowuje katodę z arsenku galu do emisji wiązki elektronów, która ma miejsce w komorze głównej GaAs. Tak zwany manipulator spinów umieszczony przed komorą umożliwia ustawienie polaryzacji wiązki elektronów w dowolnym kierunku przestrzeni.

Domieszkowany cynkiem GaAs(001) wykazuje obecność spinowo zdegenerowanych stanów elektronowych w maksimum pasma walencyjnego. Teoretycznie skutkuje to maksymalną wydajnością emisji spinowo spolaryzowanych elektronów na poziomie 50 %. W rzeczywistości wartość ta nie przekracza 30% [86]. Kryształ GaAs oczyszczany jest poprzez szybkie wygrzewanie (tzw. *flash*) do ok. 970 K. Ta wartość odpowiada temperaturze desorpcji arsenu, skutkująca formowaniem kropeł galu na powierzchni katody.

Praca wyjścia z powierzchni (001) kryształu GaAs wynosi 2,5 eV. Wartość ta przekracza możliwości fotoemisji światłem laserowym o długości fali 830 nm (1,5 eV) dopasowanej do przerwy energetycznej katody. Aby przeprowadzać efektywną fotoemisję z użyciem takiego lasera konieczne jest obniżenie pracy wyjścia katody GaAs. Dokonuje się tego poprzez depozycję Cs oraz O₂. Warstwa dipolowa zawierająca cez oraz tlen pozwala na uzyskanie ujemnego powinowactwa elektronowego. W rezultacie możliwe jest przeprowadzenie fotoemisji z GaAs po oświetleniu powierzchni laserem zbudowanym z arsenku galu.

Przed laserem używanym do fotoemisji umieszczone są polaryzatory i retardery nadające promieniowaniu polaryzację kołową. Światło laserowe skupiane jest za pomocą soczewki na powierzchni katody GaAs. Emitowane elektrony formowane są w wiązkę za pomocą soczewek i przekazywane do tzw. manipulatora spinów (rys. 3.9). Jego zadaniem jest obrót polaryzacji wiązki w wybranym kierunku przestrzeni. W skład tego urządzenia wchodzi deflektor elektromagnetyczny oraz soczewki magnetyczne pełniące funkcję rotatorów.

Poprzez zmianę krętności polaryzacji kołowej lasera możliwy jest wybór między dwoma przeciwnymi polaryzacjami wiązki elektronów zorientowanymi prostopadle do powierzchni GaAs. Następnie, sterując polami elektrycznym i magnetycznym w deflektorze dochodzi do zmiany toru ruchu elektronów oraz zdefiniowanie kierunku polaryzacji w płaszczyźnie dwuwymiarowej (oznaczonej przez osie x i z na rys. 3.9). Ustalenie orientacji spinów w trzecim wymiarze (wzdłuż osi y na rys. 3.9) ma miejsce w trakcie przechodzenia przez zestaw magnetycznych rotatorów (soczewek) umieszczonych w kolumnie oświetleniowej mikroskopu. Wytworzone w nich pole magnetyczne powoduje precesję wektora polaryzacji. Znając czas przejścia elektronów przez soczewkę można precyzyjnie wyznaczyć wartość pola magnetycznego potrzebnego do obrotu polaryzacji wiązki o określony kąt.

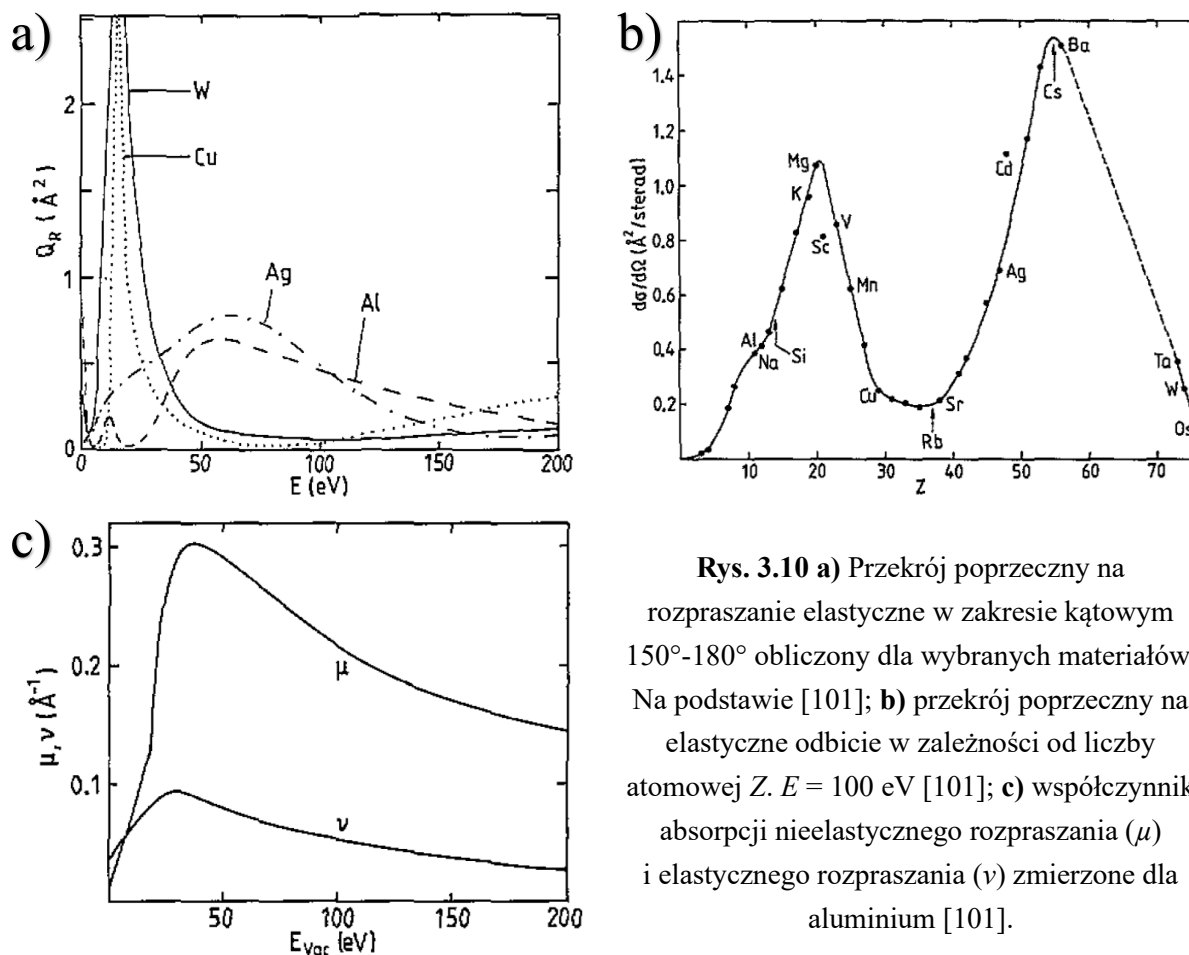
Deflektor elektromagnetyczny będący częścią tzw. manipulatora spinów różni się od sektora łączącego kolumny mikroskopu. Pierwszy z nich jest znacznie prostszy i nie oferuje korekcy wiązki elektronowej wskutek formowania pola magnetycznego w dwóch płaszczyznach. Z tego względu, zarówno przed, jak i za deflektorem umieszczone są płyty Herzoga pełniące funkcję korektorów kształtu wiązki elektronowej [100].

3.2. Tworzenie obrazu w mikroskopie SPLEEM

3.2.1. Oddziaływanie niskoenergetycznych elektronów z próbką

Mikroskop niskoenergetycznych elektronów jest urządzeniem bazującym na zjawisku elastycznego rozpraszania wstecznego. Brak utraty energii kinetycznej podczas tego zjawiska zapewnia monochromatyczność wiązki elektronów. Maksymalne prawdopodobieństwo elastycznego odbicia otrzymuje się przy niskich energiach elektronów (rys. 3.10a). Rodzaj rozpraszania wiązki niskoenergetycznych elektronów różni się dla poszczególnych materiałów.

Rys. 3.10b przedstawia, że przekrój poprzeczny na elastyczne odbicie ma przebieg niemonotoniczny wraz ze zwiększającą się liczbą atomową Z . Zjawiska takie jak odcięcie potencjału pojedynczego atomu przez sąsiednie atomy, czy też oddziaływanie korelacji i wymiany (ładunek-ładunek oraz spin-spin) mają wpływ na rozpraszanie wsteczne elektronów [101].



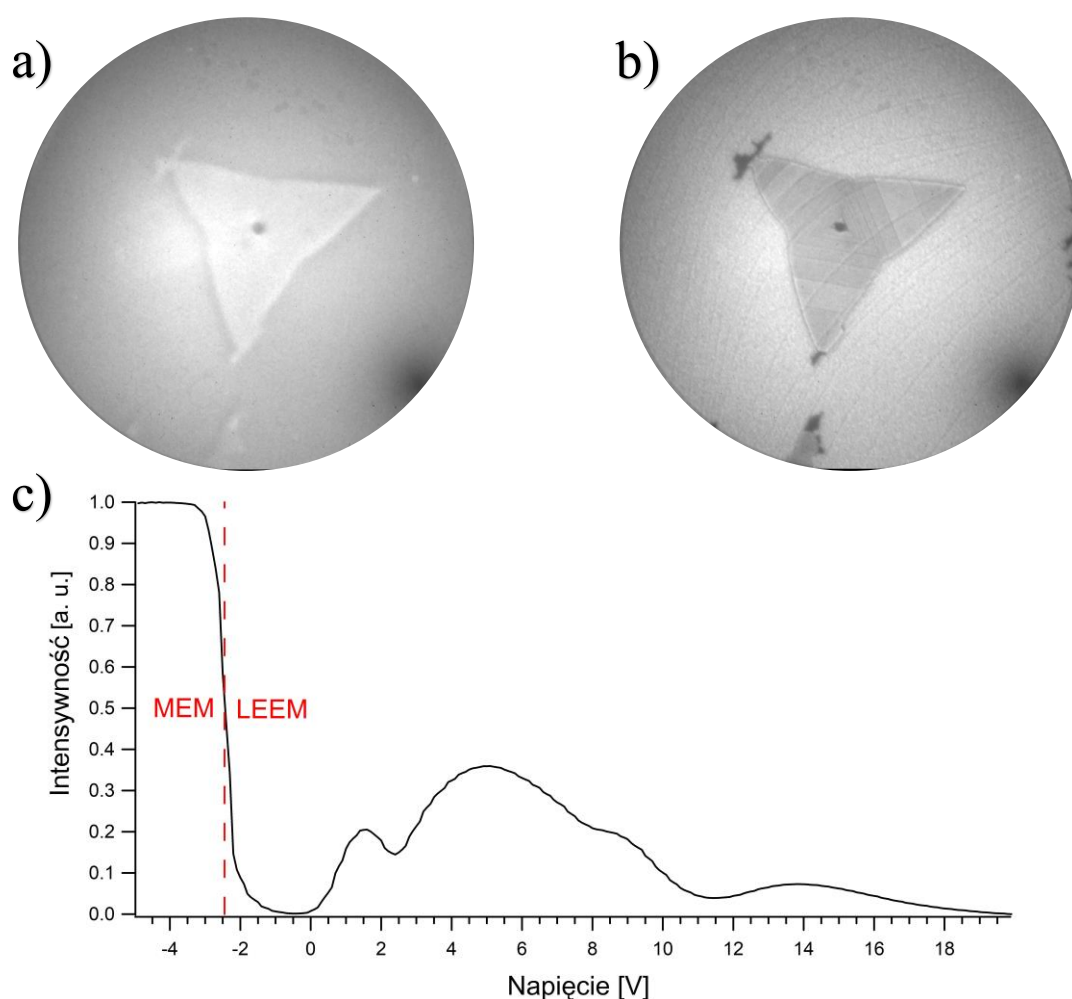
Rys. 3.10 a) Przekrój poprzeczny na rozpraszanie elastyczne w zakresie kątowym 150° - 180° obliczony dla wybranych materiałów. Na podstawie [101]; **b)** przekrój poprzeczny na elastyczne odbicie w zależności od liczby atomowej Z . $E = 100$ eV [101]; **c)** współczynnik absorpcji nieelastycznego rozpraszania (μ) i elastycznego rozpraszania (ν) zmierzone dla aluminium [101].

Zjawisko elastycznego odbicia rozważane jest również z punktu widzenia struktury elektronowej $E(k)$ złożonej ze stanów zlokalizowanych powyżej poziomu próżni. W uporządkowanym materiale istnieją pasma wzbronione, wolne od stanów elektronowych. Gdy energia padającej wiązki elektronów odpowiada energii wolnego stanu elektronowego, to prawdopodobieństwo odbicia maleje. Jeśli energia elektronów będzie odpowiadała pasmu wzbronionemu, dojdzie do odbicia wiązki.

Maksymalny udział elastycznie rozpraszonych elektronów w wiązce odbitej jest ograniczony przez szereg zjawisk. Elektrony o niskich energiach penetrują pewną grubość materiału. W związku z tym może dojść do utraty energii w wyniku rozpraszania na atomach należących do powierzchniowych warstw materiału. Ponadto, próbka w mikroskopie LEEM pełni rolę jednej z elektrod obiektywu. Z tego względu musi należeć do metali lub

półprzewodników. Przekrój poprzeczny na elastyczne odbicie w tych materiałach jest zredukowany przez oddziaływanie elektronów obrazujących z zanieczyszczeniami oraz drganiami sieci krystalicznej podłoża. Przykładowo, rozpraszanie elektronów na fononach może doprowadzić do małej zmiany k , wystarczającej do dopasowania wektora falowego do stanów elektronowych $E(k)$. Podobny efekt mogą wywołać niedoskonałości kryształu, takie jak zanieczyszczenia, defekty oraz stopnie atomowe obecne na powierzchni próbki [101].

Energie elektronów stosowane w mikroskopii LEEM zwykle nie przekraczają 10 eV. Dla wyższych energii rośnie udział elektronów wtórnych oraz odbitych nieelastycznie, które cechuje znaczna dyspersja energetyczna (rys. 3.10c). Pogarszają one kontrast oraz rozdzielczość tworzonego obrazu. Ze wzrostem energii maleje także intensywność wskutek wnikania elektronów obrazujących do wnętrza badanego materiału.



Rys. 3.11 Obrazy MEM (a) oraz LEEM (b) wyspy β -antymonenu na powierzchni W(110) $FoV = 5 \mu\text{m}$, $E = 3,3 \text{ eV}$; c) Zależność intensywności I od różnicy napięcia między próbką a katodą V zmierzona dla powierzchni W(001).

Przy dostatecznie małych energiach elektrony ulegają rozpraszaniu na potencjale powierzchniowym próbki, nie docierając nawet do jej powierzchni. To zjawisko stanowi

podstawę techniki obrazowania MEM (*Mirror Electron Microscopy*) będącej protoplastą mikroskopii LEEM. Obie metody są komplementarnymi technikami obrazowania ze względu na możliwość sterowania energią wiązki elektronów. W trybie MEM elastycznie odbite elektrony tworzą obraz o wysokiej intensywności, niskiej rozdzielczości i małym kontraście (rys. 3.11a). Jego źródłem są jedynie względnie duże zmiany potencjału elektrostatycznego na powierzchni. Mikroskopia LEEM wyparła tę metodę obrazowania, zapewniając lepszą rozdzielczość oraz wyraźniejszy kontrast między elementami obrazowanej powierzchni (rys. 3.11b). Obecnie technika MEM jest stosowana w celu określania energii elektronów padających na próbkę podczas obrazowania metodą LEEM.

Przejście między modami MEM oraz LEEM widoczne jest jako gwałtowny spadek intensywności (I) podczas zwiększania różnicy napięć między próbką a katodą (V) (rys. 3.11c). Za energię 0 eV uznaje się punkt przegięcia krzywej intensywności powstały w wyniku oddziaływania elektronów z powierzchnią próbki (czerwona, przerywana linia na rys. 3.11c). Wierzchołki krzywej intensywności w zakresie LEEM mogą reprezentować przerwy energetyczne obecne w strukturze pasmowej ponad poziomem próżni badanego materiału. Porównanie krzywych $I(V)$ sporządzonych dla różnych materiałów (np. podłoża i warstwy) umożliwia określenie względnej zmiany pracy wyjścia między nimi. Podstawą do tego są wartości napięcia, przy których następuje przejście z MEM do LEEM.

3.2.2. Dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów (LEED)

Wiązka niskoenergetycznych elektronów ulega dyfrakcji oraz interferencji podczas oddziaływania z krystaliczną próbką. Efektem wystąpienia interferencji konstruktywnej są plamki dyfrakcyjne reprezentujące maksima intensywności. Warunek wystąpienia tego zjawiska został opisany w postaci prawa Bragga:

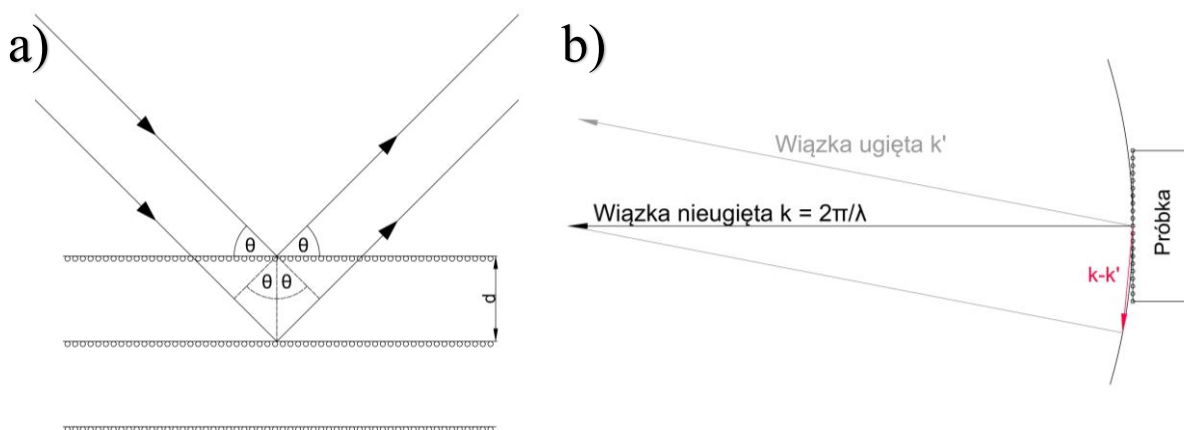
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (3.3)$$

Z powyższego stwierdzenia wynika, że konstruktywna interferencja skutkująca powstaniem plamek dyfrakcyjnych zachodzi w przypadku, gdy różnica dróg optycznych ($2 \cdot d \cdot \sin\theta$) między wiązką padającą, a odbitą, jest równa całkowitej wielokrotności (n) długości fali elektronów (λ) (rys. 3.12a). W niniejszej zależności θ oznacza kąt odbicia elektronów od płaszczyzny atomowej.

Graficzną interpretację dyfrakcji elektronów przedstawia konstrukcja Ewalda (rys. 3.12b). Została sporządzona na podstawie zależności sformułowanej przez Lauego:

$$(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r} = 2 \cdot \pi \cdot n \quad (3.4)$$

Powyższa interpretacja opisuje wiązkę odbitą równoległe do kierunku padania jako wektor falowy $\mathbf{k}$, natomiast wiązkę odbitą nierównoległe jako $\mathbf{k}'$. Interferencja konstruktywna występuje, gdy iloczyn skalarny dowolnego wektora w przestrzeni odwrotnej $\mathbf{r}$ oraz różnicy wektorów wiązki ugiętej oraz nieugiętej będzie równy całkowitej wielokrotności $2 \cdot \pi$ (n oznacza liczbę całkowitą).



Rys. 3.12 Schematy poglądowe: **a)** podstawy wyprowadzenia prawa Bragga; **b)** konstrukcji Ewalda. Na podstawie [95].

Plamki dyfrakcyjne reprezentują węzły sieci odwrotnej. Dzielący je dystans odpowiada odległości między rzędami atomowymi w strukturze krystalograficznej badanego materiału. Związek pomiędzy wektorami sieci odwrotnej (a_1' , a_2') oraz wektorami sieci rzeczywistej (a_1 , a_2) opisują wzory:

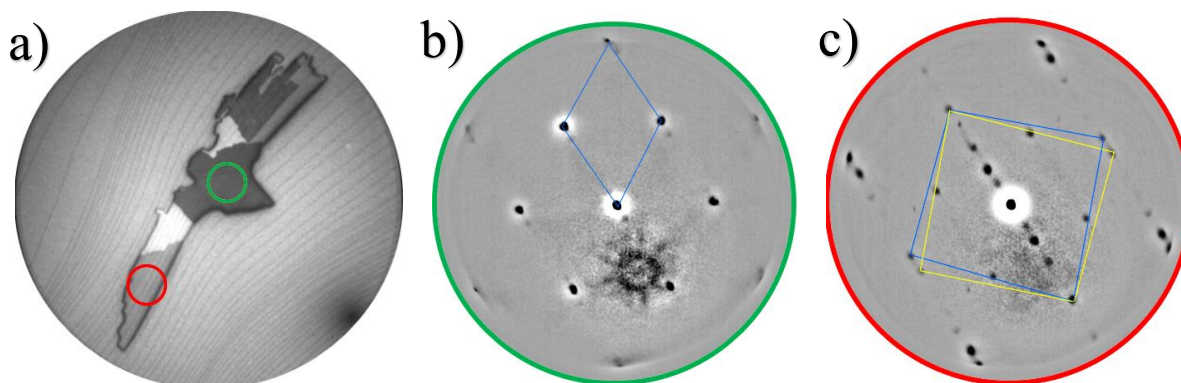
$$a_1' = \frac{2 \cdot \pi \cdot a_2 \times n}{S} \quad (3.5)$$

$$a_2' = \frac{2 \cdot \pi \cdot n \times a_1}{S} \quad (3.6)$$

$$S = a_1 \cdot a_2 \times n \quad (3.7)$$

W powyższych zależnościach S oznacza powierzchnię komórki elementarnej ograniczonej przez wektory sieci rzeczywistej, natomiast n oznacza jednostkowy wektor prostopadły do płaszczyzny struktury krystalograficznej.

Obrazy dyfrakcyjne dostarczają szeregu informacji na temat symetrii i struktury krystalograficznej badanego materiału (rys. 3.14). Umożliwiają wyznaczenie stałych sieci lub rozmiarów komórek elementarnych. W tym celu pomocne jest podłoże o znanych parametrach sieci krystalograficznej, którego obraz dyfrakcyjny pełni rolę skali. Rozmieszczenie plamek dyfrakcyjnych pozwala także na identyfikację domen rotacyjnych oraz określenie kąta obrotu między nimi (rys. 3.14c). Analiza szerokości połówkowych intensywności plamek dyfrakcyjnych umożliwia oszacowanie wielkości krystalitów badanego materiału. W połączeniu z obrazowaniem na żywo podczas wzrostu epitaksjalnego, tryb LEED umożliwia identyfikację parametrów struktury krystalograficznej tworzonych warstw lub wysp. Obrazowanie w czasie rzeczywistym pozwala na precyzyjne śledzenie zmian w strukturze krystalograficznej wraz z nanoszeniem kolejnych warstw atomowych. Umożliwia również określenie temperatury przejść fazowych lub rekonstrukcji powierzchni wraz z wygrzewaniem lub chłodzeniem próbki.

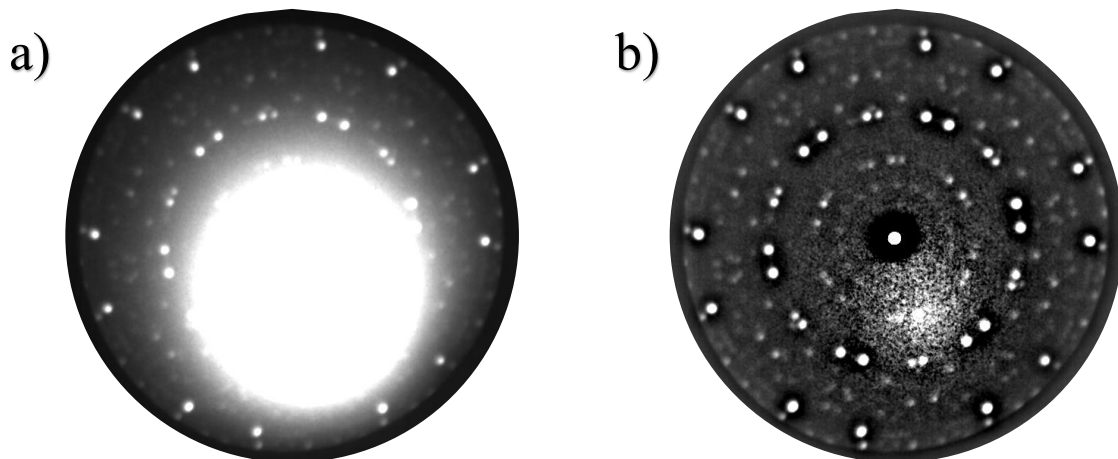


Rys. 3.14 **a)** Obraz wyspy antymonenu na powierzchni W(110). $FoV = 4 \mu\text{m}$, $E = 1,6 \text{ eV}$; **b)** obraz μLEED z obszaru zaznaczonego kolorem zielonym na obrazie **(a)** ujawniający fazę β antymonenu. $E = 28,8 \text{ eV}$; **c)** obraz μLEED z obszaru zaznaczonego kolorem czerwonym na obrazie **(a)** ujawniający fazę α antymonenu. $E = 42,8 \text{ eV}$.

Obraz dyfrakcyjny tworzony jest z użyciem przesłony oświetleniowej, która ogranicza obszar padania wiązki na próbkę. Szczególnym przypadkiem obrazowania dyfrakcyjnego, w którym silnie ogranicza się oświetlaną powierzchnię, jest μLEED . Połączenie techniki μLEED z trybem LEEM umożliwia tworzenie obrazu dyfrakcyjnego wybranych obiektów o średnicy powyżej 500 nm . Obrazy dyfrakcyjne przedstawione na rys. 3.14b-c pochodzą z obszarów zaznaczonych na rys. 3.14a. Za pomocą tej techniki możliwe jest rozróżnienie wkładu obserwowanych obiektów w całkowity obraz dyfrakcyjny widziany w standardowym trybie LEED.

Obrazowanie LEED z użyciem mikroskopu niskoenergetycznych elektronów różni się pod kilkoma względami od standardowych urządzeń przeznaczonych do tego celu. Dzięki zastosowaniu sektora magnetycznego (separatora wiązki) działło elektronowe nie przesłania obrazu dyfrakcyjnego, tak jak w standardowych urządzeniach LEED. Ponadto, w mikroskopie niskoenergetycznych elektronów pozycja plamek dyfrakcyjnych nie zmienia się wraz z energią wiązki, co pozwala na stosunkowo łatwe oraz precyzyjne wyznaczanie parametrów sieci krystalograficznej. Wysoka intensywność wiązki oraz zaawansowany system obrazowania skutkują mniejszą szerokością połówkową plamek niż w przypadku standardowych systemów LEED, co dodatkowo poprawia precyzję pomiaru oraz zapewnia lepszą rozdzielczość.

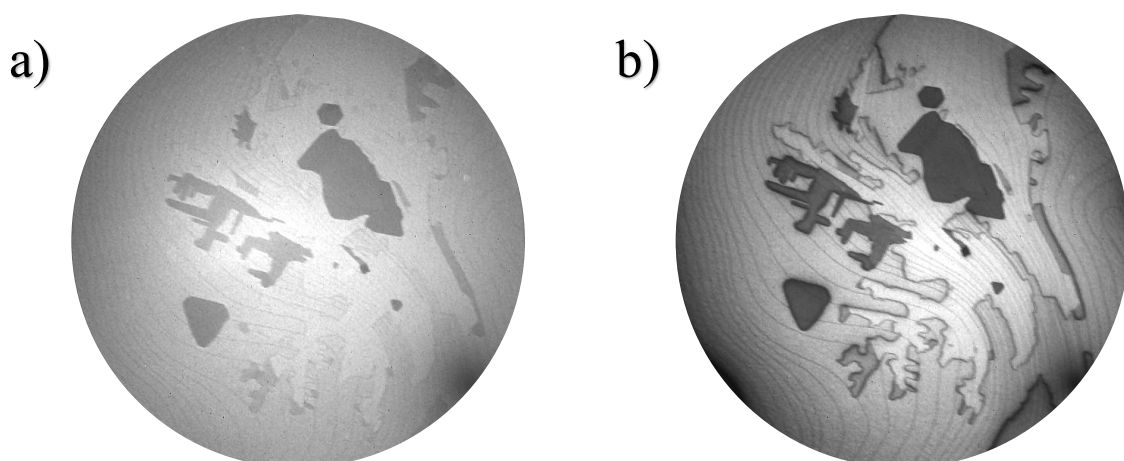
Mikroskop SPLEEM nie posiada analizatora energii, który pozwalałby na usunięcie elektronów wtórnych z wiązki odbitej. Z tego względu na obrazach dyfrakcyjnych występuje duży obszar oświetlony elektronami wtórnymi. W celu prezentacji wyników, obrazy dyfrakcyjne zamieszczone w niniejszej pracy poddane zostały działaniu filtra FFT (*Fast Fourier Transform*). Dokonano tego za pomocą skryptu zawartego w programie *ImageJ* (wersja 1.51g). Przykład obrazu dyfrakcyjnego po zastosowaniu skryptu został przedstawiony na rys. 3.15.



Rys. 3.15 Obrazy silicenu na powierzchni 16 ML Au/Si(111)-(6x6)Au. $E = 28,7$ eV; **a)** oryginalny obraz; **b)** obraz po zastosowaniu filtra FFT.

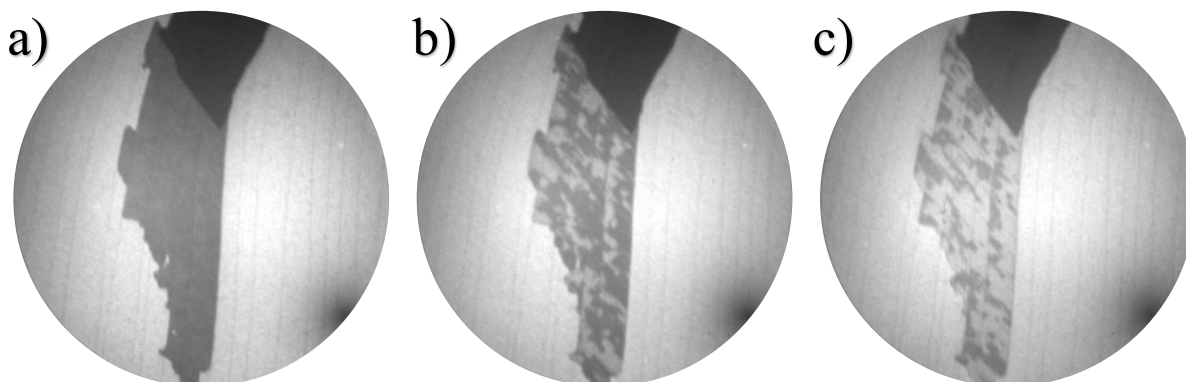
3.2.3 Mikroskopia niskoenergetycznych elektronów (LEEM)

Mikroskopia niskoenergetycznych elektronów LEEM pozwala na obrazowanie morfologii powierzchni próbek w czasie rzeczywistym. Rozpoznanie poszczególnych elementów powierzchni umożliwia kontrast. Jego miarą jest różnica intensywności między dwoma wybranymi obiektami. Punkt największego kontrastu odpowiada energii elektronów, dla której różnica intensywności między dwoma elementami powierzchni jest największa. Znaczące wzmocnienie kontrastu obserwowanego na obrazie można uzyskać stosując przesłonę, której zadaniem jest ograniczenie aberracji (rys. 3.16). W mikroskopii LEEM można wyróżnić dwa najważniejsze mechanizmy tworzenia kontrastu: kontrast dyfrakcyjny oraz kontrast fazowy.



Rys. 3.16 Obrazy wyspy Sb na W(110). $FoV: 4 \mu m, E = 1,6$ eV ; **a)** bez przesłony kontrastowej; **b)** z przesłoną kontrastową o rozmiarze $10 \mu m$.

Do tworzenia obrazu LEEM wykorzystywane są wiązki dyfrakcyjne powstałe wskutek odbicia elektronów od atomowo uporządkowanych powierzchni. Intensywność danej wiązki elektronów zależy od struktury krystalograficznej badanego obiektu. W konsekwencji na obrazie obserwowany jest kontrast między elementami powierzchni o różnej budowie atomowej. Ten mechanizm kontrastu dyfrakcyjnego jest dominujący w przypadku obserwacji próbek różniących się lokalnie pod względem struktury krystalograficznej (na przykład różnych orientacji kryształu, związków chemicznych lub rekonstrukcji powierzchni).



Rys. 3.17 Obrazy wyspy antymonenu na powierzchni W(110) ($FoV = 2 \mu\text{m}$, $E = 30,8 \text{ eV}$) w jasnym polu, wykonane z wykorzystaniem wiązki nieugiętej (00) (a) oraz w ciemnym polu, wykonany z wykorzystaniem wiązek ugiętych reprezentujących jedną (b), oraz drugą (c) z domen rotacyjnych widocznych na rys. 3.14c.

Powyższy opis dotyczy obrazowania w jasnym polu (rys. 3.17a), gdy wzdłuż osi optycznej mikroskopu kierowana jest wiązka dyfrakcyjna o indeksie (hk) (00) (tzw. wiązka zerowa). Kiedy wzdłuż osi optycznej umieszczona zostanie wiązka dyfrakcyjna o indeksie (hk) różnym od (00), a pozostałe wiązki zostaną odcięte za pomocą przesłony kontrastowej, tworzony jest obraz w ciemnym polu (rys. 3.17b-c). W takiej sytuacji największą intensywność wykazuje struktura, od której pochodzi odbita wiązka użyta do obrazowania. Obrazowanie w ciemnym polu pozwala na identyfikację kształtu oraz rozmiaru domen rotacyjnych. W jasnym polu są one nierozróżnialne ze względu na jednakową strukturę krystalograficzną.

W przypadku obserwacji powierzchni amorficznej, dla której nie zachodzi dyfrakcja na uporządkowanych atomowo płaszczyznach, odbite elektrony rozpraszają się w szerokim zakresie kątowym. Są one bardziej podatne na aberracje. W konsekwencji utworzony obraz odznacza się nikłym kontrastem (lub jego brakiem).

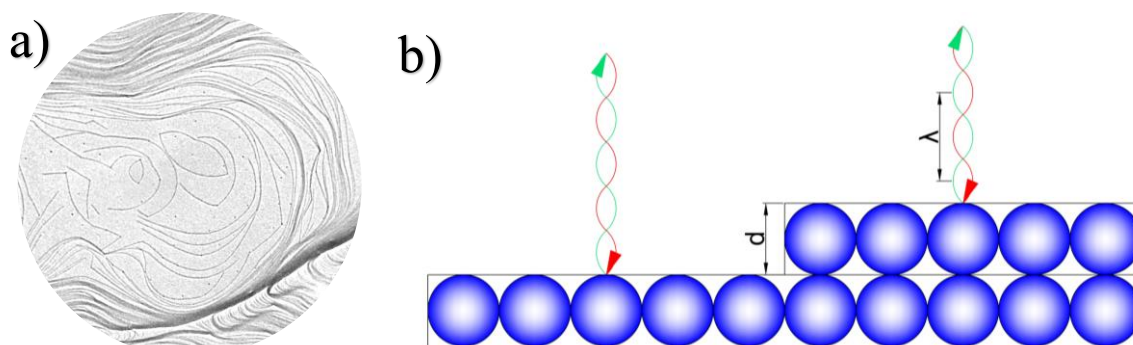
Znaczna długość fali niskoenergetycznych elektronów zapewnia im wysoką czułość na różnice w fazie między wiązką padającą i odbitą. Na tej podstawie tworzony jest kontrast fazowy. W mikroskopii LEEM można wyróżnić dwa rodzaje tego kontrastu: geometryczny oraz kwantowego efektu rozmiarowego.

Geometryczny kontrast fazowy umożliwia obserwację stopni lub defektów liniowych między atomowo płaskimi powierzchniami próbki (rys. 3.18a). Przesunięcie w fazie φ ,

generujące powstanie wyżej wspomnianego kontrastu, wyraża się jako iloczyn wektora falowego ($\mathbf{k}$) elektronów obrazujących oraz różnicy dróg optycznych pokonywanych przez wiązkę (a). W związku z tym φ jest zależne od wysokości stopnia między płaszczyznami atomowymi (d) oraz długości fali elektronów obrazujących (λ) (rys. 3.18b) [102]:

$$\varphi = \mathbf{k} \cdot \mathbf{a} = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \cdot 2 \cdot d \quad (3.8)$$

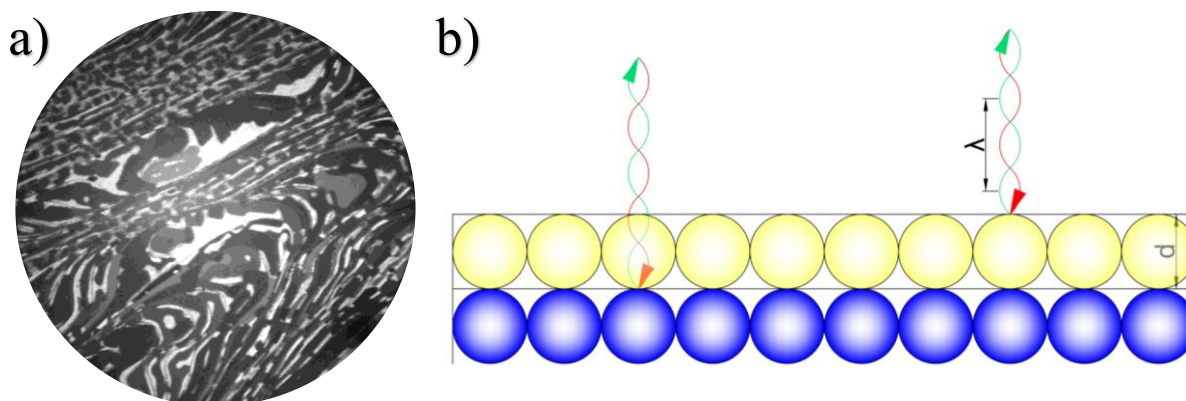
Model używany w opisie geometrycznego kontrastu fazowego przedstawia dwie płaszczyzny atomowe oddzielone stopniem jako dwie przesłony przesunięte względem siebie w kierunku normalnym do powierzchni. Zgodnie z tym założeniem kontrast powstaje wskutek interferencji wiązek ugiętych na krawędziach obu przesłon. Według modelu ten mechanizm charakteryzowany jest poprzez oscylacje intensywności w pobliżu stopnia międzypłaszczyznowego. Teoria zakłada zależność amplitudy oscylacji od skupienia wiązki przez obiektyw oraz wykazuje zgodność z danymi eksperymentalnymi [103]. Analiza oscylacji intensywności w niektórych przypadkach umożliwia oszacowanie wysokości stopni międzypłaszczyznowych. Kontrast dyfrakcyjny może wzmacniać lub osłabiać geometryczny kontrast fazowy w zależności od rodzaju badanej próbki. Przykładowo, stopnie międzypłaszczyznowe półprzewodzącego Si(111) nie będą tak wyraźne jak metalicznego W(110). W celu obrazowania stopni międzypłaszczyznowych wiązka elektronów jest skupiana poza ogniskiem. W ognisku obiektywu linie reprezentujące stopnie są tak cienkie, że nie przekraczają granicy rozdzielczości mikroskopu. Geometryczny kontrast fazowy odpowiada również za obserwację innych defektów liniowych, na przykład dyslokacji lub granic ziaren.



Rys. 3.18 a) Stopnie międzypłaszczyznowe oraz defekty liniowe na powierzchni Ni(111), $FoV = 4 \mu\text{m}$, $E = 2 \text{ eV}$; **b)** schemat ideowy geometrycznego kontrastu fazowego.

Kontrast kwantowego efektu rozmiarowego odpowiada za rozróżnienie atomowo płaskich warstw o różnej grubości (rys. 3.19a). Jego znaczenie jest szczególnie ważne w przypadku obserwacji wzrostu epitaksjalnego. Mechanizm tworzenia kontrastu kwantowego efektu rozmiarowego bazuje na różnicach w fazie między elektronami odbitymi od granic

warstwa-próżnia oraz warstwa-podłoże (rys. 3.19b). Podobnie jak w przypadku geometrycznego kontrastu fazowego, różnice w obserwowanej intensywności zależą od długości fali elektronów obrazujących (λ) oraz od grubości warstwy (d). Również w tym przypadku spełniana jest zależność opisana wzorem 3.8. Oscylacje intensywności wyrażone krzywymi $I(V)$, zmierzonymi dla warstw o różnej grubości, informują o liczbie obserwowanych warstw atomowych. W celu określenia ich liczby stosowana jest zasada, według której $N - 1$ obserwowanych maksimum intensywności odpowiada N warstwom (N oznacza liczbę całkowitą) [102]. Podczas analizy należy wziąć pod uwagę, że amplituda intensywności obserwowanych maksimum maleje wraz z rosnącą energią elektronów. Powodem tego jest malejące prawdopodobieństwo rozproszenia wstecznego. W związku z tym, najwyraźniejszy kontrast kwantowego efektu rozmiarowego otrzymuje się dla niskich energii elektronów. Geometryczny kontrast fazowy oraz kontrast kwantowego efektu rozmiarowego zapewniają technice LEEM atomową rozdzielczość w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki.



Rys. 3.19 a) Kontrast kwantowego efektu rozmiarowego na różnych grubościach Co/W(110), FoV = 5 μm , $E = 5,2 \text{ eV}$; b) schemat ideowy kontrastu kwantowego efektu rozmiarowego.

3.2.4 Mikroskopia spinowo spolaryzowanych niskoenergetycznych elektronów (SPLEEM)

Mikroskopia spinowo spolaryzowanych elektronów pozwala na obserwację domen magnetycznych zlokalizowanych na powierzchni badanego materiału. Zmiany parametru asymetrii (będącego miarą kontrastu między domenami) informują między innymi o: i) grubości, przy której dochodzi do ferromagnetycznego uporządkowania, ii) temperaturze Curie, iii) wykładnikach krytycznych, iv) kierunkach wektora magnetyzacji.

Głównymi źródłami kontrastu między domenami magnetycznymi są: i) oddziaływanie wymiany (spin-spin) między wiązką elektronową, a elektronami uporządkowanymi na powierzchni próbki; ii) różnice między średnią nieelastyczną drogą swobodną wiązki elektronów o polaryzacji równoległej i antyrównoległej względem wektora namagnesowania w domenach magnetycznych. Oddziaływanie spin-orbita również może być źródłem kontrastu

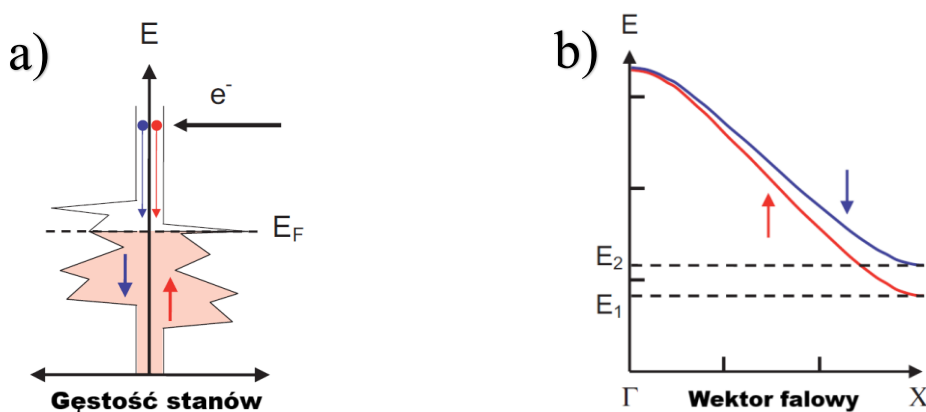
magnetycznego, ale w przypadku materiałów ferromagnetycznych jego wkład uznaje się za zanedbywalny.

Oddziaływanie wymiany V_{ex} jest zależne od spinu elektronu padającego s_i oraz spinu elektronu obecnego w próbce s_j :

$$V_{ex} = \sum_{ij} J \cdot (s_i \cdot s_j) \quad (3.9)$$

gdzie J oznacza siłę oddziaływania wymiany. Opisując uporządkowanie spinów s_i w wiązce elektronowej za pomocą polaryzacji $\mathbf{P}$, oraz uporządkowanie spinów s_j w próbce poprzez namagnesowanie $\mathbf{M}$, można założyć, że kontrast magnetyczny jest proporcjonalny do iloczynu $\mathbf{P} \cdot \mathbf{M}$ [104].

Średnia nieelastyczna droga swobodna elektronów w ferromagnetykach jest odwrotnie proporcjonalna do liczby stanów elektronowych s oraz d . Jeśli w nierównowagowym rozkładzie gęstości stanów elektronowych większa jest liczba miejsc dla elektronów o spinie równoległym, to będą one silniej rozpraszane w objętości materiału, niż elektrony o spinie antyrównoległym (rys. 3.21a). W efekcie utworzony obraz będzie przedstawiał obszary o różnych poziomach intensywności reprezentując w ten sposób miejsca występowania domen magnetycznych o odmiennym uporządkowaniu spinów. Zarówno oddziaływanie wymienne, jak i średnia nieelastyczna droga swobodna elektronów osiągają relatywnie duże wartości dla niskich energii, co czyni mikroskop LEEM odpowiednim urządzeniem do obserwacji domen magnetycznych znajdujących się tuż przy powierzchni próbki.



Rys. 3.21 a) Zależna od spinu gęstość stanów elektronowych w ferromagnetyku; b) spinowe rozszczepienie stanów elektronowych w ferromagnetyku w zależności od wektora falowego w strefie Brillouina. Na podstawie [105].

Powstawanie kontrastu magnetycznego można wyjaśnić również na podstawie struktury elektronowej ferromagnetyków. W tych materiałach oddziaływanie wymiany powoduje spinowe rozszczepienie pasm elektronowych powodując powstanie przerwy energetycznej między nimi (rys. 3.21b). Elektrony o polaryzacji równoległej do magnetyzacji w domenie magnetycznej wnikają do wnętrza próbki powodując niską intensywność obrazu. Elektrony,

których spin skierowany jest antyrównolegle do polaryzacji domeny magnetycznej zostaną odbite i skierowane do detektora mikroskopu skutkując wysoką intensywnością na obrazie.

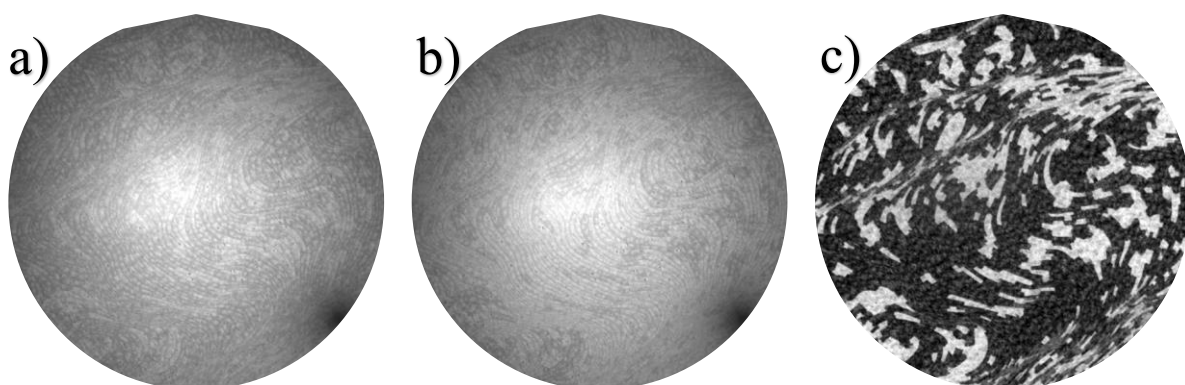
Powyżej opisane efekty są zależne od polaryzacji wiązki obrazującej P . Spinowo spolaryzowane elektrony stanowią ok. 30% wiązki oraz podlegają takim samym mechanizmom tworzenia kontrastu co w trybie LEEM. Te z kolei są niezależne od polaryzacji wiązki obrazującej. W związku z tym obraz wykonany dla określonego kierunku polaryzacji wykazuje również kontrast pochodzący od topograficznych elementów podłoża. W celu jego eliminacji wykonuje się dwa pomiary za pomocą elektronów o dwóch przeciwnych polaryzacjach (rys. 3.22a-b). Następnie, ich intensywności są od siebie odejmowane piksel po pikselu oraz normalizowane do ich sumy. Opisuje to parametr asymetrii:

$$A = c \cdot \left(\frac{I_{\uparrow} - I_{\downarrow}}{I_{\uparrow} + I_{\downarrow}} \right) \quad (3.10)$$

W powyższym wzorze $I_{\uparrow}$ oraz $I_{\downarrow}$ reprezentują intensywności elektronów odbitych o przeciwnej polaryzacji, natomiast c jest współczynnikiem wzmocnienia kontrastu (przeważnie wynoszącym kilka tysięcy). Wynikiem przeprowadzenia powyższej procedury jest obraz prezentujący jedynie kontrast magnetyczny. Pozwala on na scharakteryzowanie kształtu oraz rozmiaru domen magnetycznych (rys. 3.22c).

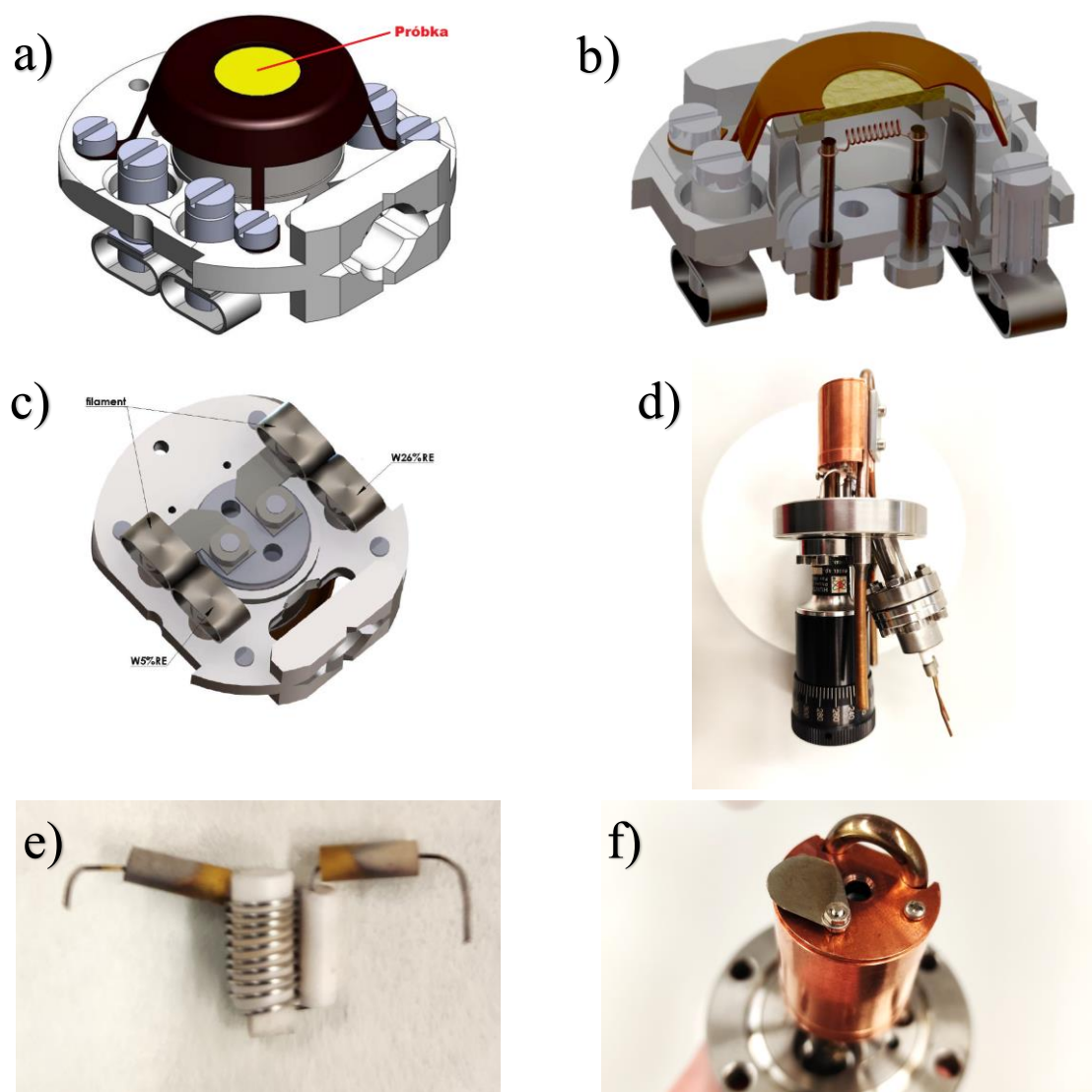
Kontrast kwantowego efektu rozmiarowego posiada szczególnie duży wkład do tworzenia obrazów SPLEEM. W konsekwencji intensywność obserwowana na obrazach SPLEEM nie pozwala na bezpośrednie wyznaczenie wartości magnetyzacji próbki. W tym celu konieczna jest szczegółowa analiza porównująca zależność asymetrii od energii elektronów obrazujących ze strukturą elektronową próbki powyżej poziomu próżni.

Kontrast tworzony w wyniku oddziaływania spin-orbita ma istotne znaczenie podczas obrazowania próbek o słabym namagnesowaniu (lub jego braku). Z tego powodu materiały o silnym oddziaływaniu spin-orbita (np. wolfram) mogą wykazywać kontrast na obrazach SPLEEM pomimo tego, że są niemagnetyczne.



Rys. 3.22 Obrazy SPLEEM 5 ML Co/W(110), $FoV = 20 \mu\text{m}$, $E = 1,8 \text{ eV}$; **a)** polaryzacja wiązki obrazującej równoległa do osi łatwej namagnesowania; **b)** polaryzacja wiązki obrazującej o przeciwnym zwrocie względem obrazu **(a)**; **c)** obraz prezentujący domeny magnetyczne.

3.3. Synteza próbek



Rys. 3.23 a-c) Modele nośnika próbki ukazane z różnych perspektyw. Na podstawie [106]; d) komórka efuzyjna; e) tygiel ceramiczny owinięty drutem wolframowym; f) wylot komórki efuzyjnej z przesłoną.

Miejscem przygotowywania próbek są dwie komory – komora preparacji oraz komora główna, która jest jednocześnie komorą pierwotnego obrazowania (rys. 3.3, rys. 3.4). Wytwarzanie dwuwymiarowych warstw przeprowadzane jest z wykorzystaniem techniki MBE. Rolę podłoży pełnią zazwyczaj monokryształy, których atomowo uporządkowana struktura skutkuje powstaniem wyraźnego kontrastu w mikroskopie. Muszą one należeć do grupy metali lub półprzewodników.

Podłoża montowane są w nośniku zaprojektowanym specjalnie na potrzeby syntezy i obrazowania w mikroskopie SPLEEM. Próbką mocowana jest za pomocą pokrywki z otworem (rys. 3.23a). Średnica otworu uzależniona jest od rozmiaru badanego materiału.

Zazwyczaj stosuje się podłoża o powierzchni centymetra kwadratowego. Tuż pod zamontowaną próbką znajduje się włókno wolframowe pozwalające na grzanie próbki do 870 K (rys. 3.23b). Przykładając napięcie pomiędzy włóknem a próbką można osiągnąć temperaturę sięgającą 2470 K wskutek bombardowania elektronowego. Tak wysoką temperaturę stosuje się głównie do oczyszczania podłoży wolframowych. Limit wygrzewania przy jednoczesnym obrazowaniu wynosi ok. 1270 K. Wraz z rosnącą temperaturą próbki dryf oraz termoemisja elektronów utrudnia otrzymanie obrazu o odpowiednim kontraście i rozdzielczości. Chłodzenie manipulatora ciekłym azotem (lub helem) umożliwia otrzymanie niskich temperatur próbki. Dokonuje się tego z wykorzystaniem kapilar oplatających stację nośnika w komorze głównej mikroskopu. Kontrolę oraz pomiar temperatury zapewnia termopara W5%Re-W26%Re przymocowana do płytki, na której znajduje się próbka. Kontakty elektryczne termopary oraz włókna wolframowego wykonane są w postaci płóz (rys. 3.23c), co ułatwia wsuwanie oraz wysuwanie nośnika ze stacji rozmieszczonych wewnątrz mikroskopu. Identyczne nośniki stosuje się również do transferu oraz przygotowania katod GaAs.

Nośnik z próbką wprowadzany jest do mikroskopu za pomocą śluzy (*load lock*). Umożliwia to wymianę podłoży bez konieczności zapowietrzania całego urządzenia. Po wprowadzeniu do komory preparacji próbka umieszczana jest w stacji grzewczej. Tutaj odbywa się wygrzewanie nośnika (jeśli skład chemiczny próbki na to pozwala). Celem tego procesu jest desorpcja adsorbatów pochodzących z powietrza. Komora preparacji wyposażona jest również w działło jonowe Ar^+ . Bombardowanie jonami jest jedną z podstawowych metod oczyszczania powierzchni. Dodatkowo, do komory dołączony jest system dozujący O_2 . Tlen używany jest w procesie oczyszczania powierzchni wolframu, ale może być użyty również w celu wytwarzania tlenków wybranych materiałów.

Komora główna jest miejscem, w którym zlokalizowane są komórki efuzyjne służące do przeprowadzania wzrostu epitaksjalnego z użyciem wiązek molekularnych. Konstrukcja komórek efuzyjnych (rys. 3.23d) została zaprojektowana oraz wykonana przez pracowników Katedry Fizyki Powierzchni i Nanostruktur Instytutu Fizyki UMCS. Projekt został opracowany na potrzeby ograniczonej przestrzeni wewnątrz komory. Część zewnętrzną urządzenia (znajdującą się na powietrzu) stanowią przepust zasilania prądem elektrycznym oraz pokrętko przesłony osadzone we flanszy CF16/CF35. Przez flanszę przechodzą również kapilary miedziane umożliwiające chłodzenie urządzenia wodą. Część wewnętrzną (znajdującą się w próżni) stanowi miedziany blok, który jest przymocowany do kapilar. Wewnątrz bloku umieszczony jest ceramiczny tygiel owinięty drutem wolframowym o średnicy 0,4 mm (rys. 3.23e). Wewnątrz tygla znajduje się materiał (np. Au, Ag, Fe, Co, Sb) o czystości co najmniej 5N, z którego wytwarzana jest wiązka molekularna. Następuje to wskutek oporowego grzania. Otwór w bloku, przez który wydostają się atomy lub molekuły wiązki, jest otwierany i zamykany za pomocą przesłony (rys. 3.23f). Urządzenie wykonane

w tej konfiguracji zapewnia stabilną pracę z wiązką molekuł. Szybkość parowania/sublimacji jest kontrolowana za pomocą prądu zapewniającego oporowe grzanie. Możliwość odcinania wiązki za pomocą przesłony zapewnia precyzyjną kontrolę czasu depozycji określonego materiału na wybranym podłożu. Chłodzenie wodą zapobiega rozgrzewaniu bloku miedzanego oraz otoczenia, co mogłoby doprowadzić do znacznego pogorszenia próżni wskutek desorpcji osadzonych gazów.

Komora główna mikroskopu wyposażona w komórki efuzyjne stanowi kompaktowe laboratorium pozwalające na wytwarzanie materiałów dwuwymiarowych przy jednoczesnej obserwacji powierzchni za pomocą jednego z trzech trybów obrazowania: LEEM, LEED (μ LEED) oraz SPLEEM. Przykład badań wzrostu epitaksjalnego w trybie LEEM zawiera się w pracy [20], w której opisano wzrost pojedynczej warstwy atomowej antymonenu na powierzchni W(110). Badania LEED zrealizowane za pomocą mikroskopu niskoenergetycznych elektronów są zawarte między innymi w pracy dotyczącej syntezy planarnego silicenu [107]. Przykład badań dotyczących magnetyzmu cienkich warstw znajduje się w pracy dotyczącej struktur kanapkowych Au/Fe/Au [108].

3.4. Techniki uzupełniające

Kątowo-rozdzielcza spektroskopia fotoemisyjna (ARPES) jest techniką pozwalającą na obrazowanie struktury elektronowej materiałów. Zasada działania tej metody opiera się na efekcie fotoelektrycznym. Monochromatyczna wiązka promieniowania jest ogniskowana na powierzchni badanego materiału. Jeśli energia padających fotonów jest większa od pracy wyjścia próbki, dochodzi do fotoemisji elektronów. Następnie spektrometr rejestruje intensywność uzyskanych fotoelektronów w funkcji ich energii kinetycznej oraz kąta emisji. Otrzymane w ten sposób widmo odzwierciedla strukturę elektronową badanego materiału w postaci mapy $E(\mathbf{k})$ [109]. Powyższa technika umożliwia pomiar jedynie obsadzonych pasm elektronowych (znajdujących się poniżej poziomu Fermiego).

Aparatura ARPES, za pomocą której otrzymano wyniki w niniejszej pracy, jest wyposażona w lampę helową zapewniającą energię fotonów 21,22 eV. Ta energia zapewnia emisję fotoelektronów z głębokości 2-3 wierzchnich warstw atomowych zapewniając powierzchniową czułość pomiaru. Z tego powodu badane próbki muszą wykazywać wysoką czystość powierzchni, a wewnątrz aparatury musi panować ultrawysoka próżnia rzędu 10^{-10} mbar. Aparatura jest wyposażona w pięcioosiowy manipulator pozwalający na pomiar wzdłuż dowolnego kierunku krystalograficznego. Na wyposażeniu urządzenia znajdują się komórki efuzyjne pozwalające na preparację materiałów 2D *in situ*. Kalibracja szybkości depozycji odbywa się z użyciem wagi kwarcowej. Włókno wolframowe zamontowane w nośniku próbek, oraz możliwość przyłożenia napięcia bombardowania, pozwala na wygrzanie próbki do 1400 K. Aparatura posiada również system chłodzenia umożliwiający

pomiar w temperaturze ciekłego azotu (130 K) oraz helu (20 K). Autorem wyników ARPES przedstawionych w niniejszej pracy jest dr Marek Kopciuszyński (Instytut Fizyki, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej).

Niskotemperaturowy skaningowy mikroskop tunelowy (LT-STM) pozwala na tworzenie obrazów rzeczywistych powierzchni badanego materiału z rozdzielczością atomową (w temperaturze ciekłego helu). Ta metoda opiera się na zastosowaniu metalicznego ostrza, którego wierzchołek jest porównywalny z rozmiarami pojedynczego atomu. Sonda w tej postaci zbliżana jest do powierzchni próbki. Następnie pomiędzy nią, a próbką, przykładane jest napięcie, które umożliwia tunelowanie elektronów między tymi dwoma obiektami. Przy zadanej stałej wartości prądu sonda zmienia swoją wysokość względem elementów powierzchni. Zmiany wysokości ostrza są podstawą do tworzenia obrazów STM. W innym trybie, ustala się stałą wysokość sondy względem badanej powierzchni. W tym przypadku to zmiany prądu tunelowania podczas skanowania próbki są podstawą do stworzenia obrazu STM. Niska temperatura pozwala na ograniczenie oscylacji atomów wokół ich położen równowagi. Tym samym zapewnia lepszą rozdzielczość pomiaru.

Mikroskop LT-STM, z pomocą którego uzyskano obrazy przedstawione w niniejszej pracy, umożliwia pomiar w temperaturze ciekłego helu (4,2 K). Na wyposażeniu tego urządzenia znajdują się komórki efuzyjne pozwalające na preparację materiałów 2D *in situ*. Kalibracja szybkości depozycji odbywa się z użyciem wagi kwarcowej. Wewnątrz aparatury utrzymywane są warunki ultrawysokiej próżni (10^{-10} mbar). Autorem obrazów STM przedstawionych w niniejszej pracy doktorskiej jest prof. dr hab. Mieczysław Jałochowski (Instytut Fizyki, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej).

Odbiciowa dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów (RHEED), znajdująca się na wyposażeniu aparatury ARPES oraz LT-STM, pozwala na wykonywanie obrazów dyfrakcyjnych. W tej technice obraz przestrzeni odwrotnej otrzymuje się poprzez dyfrakcję wiązki elektronowej na powierzchni badanej próbki pod kątem od 0° do ok. 5° . Mały kąt padania zapewnia powierzchniową czułość tej metody pomiarowej. Energia stosowanej wiązki elektronów wynosi zazwyczaj 10-50 keV. Elektrony w kontakcie z atomowo uporządkowaną powierzchnią ulegają dyfrakcji, a następnie są rejestrowane na ekranie fluorescencyjnym. Pięcioosiowy manipulator pozwala na obrazowanie w dowolnym kierunku krystalograficznym identyfikowanym na podstawie konstrukcji Ewalda. Autorem obrazów RHEED zmieszczonych w niniejszej pracy jest dr Marek Kopciuszyński (Instytut Fizyki, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej). Analiza obrazów dyfrakcyjnych została dokonana z użyciem jego autorskiego programu *xRHEED* [110].

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) jest techniką obrazowania z użyciem wysokoenergetycznej wiązki elektronów umożliwiającej otrzymanie atomowej rozdzielczości. Pomiar z wykorzystaniem tej techniki opiera się na transmisji elektronów przez badany materiał, którego grubość zazwyczaj nie przekracza setek nanometrów. W niniejszej pracy

doktorskiej ta metoda została wykorzystana do zbadania przekroju próbki umożliwiając identyfikację warstw znajdujących się na interfejsie między podłożem, a osadzonym na nim materiałem. Autorami obrazów TEM są dr inż. Damian Kalita oraz dr Iwona Jóźwik (Centrum Doskonałości NOMATEN, Narodowe Centrum Badań Jądrowych).

Teoria funkcjonału gęstości (DFT) pozwala na modelowanie geometryczne układów atomowych. W niniejszej pracy korzystano z dwóch rodzajów kodów DFT: SIESTA oraz VASP. Oba kody wykorzystują pseudopotencjały do opisu układów atomowych w obrębie określonej superkomórki. Obliczenia DFT pozwalają na określenie struktury układu atomowego po relaksacji celem znalezienia konfiguracji o minimalnej energii formowania. Pozwalają również na określenie jego właściwości strukturalnych (struktury krystalograficznej) oraz elektronicznych (struktury elektronowej). Autorem wyników DFT zamieszczonych w niniejszej pracy jest prof. dr hab. Mariusz Krawiec (Instytut Fizyki, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej).

4. Heterostruktura α -Sb/Co/W(110)

W niniejszej części rozprawy przedstawiono wyniki prac poświęconych syntezie antymonenu techniką MBE na podłożu Co/W(110). Ferromagnetyczne podłoże Co/W(110) w połączeniu z antymonem może być podstawą do realizacji filtra spinowego. W takiej konfiguracji ferromagnetyczna warstwa kobaltu stanowi źródło spinowo spolaryzowanych nośników ładunku elektrycznego, natomiast antymonen może posłużyć jako warstwa transportowa. Dodatkowo, realizacja takiej heterostruktury będzie pierwszym przypadkiem otrzymania wielkoskalowego antymonenu na podłożu magnetycznym, co umożliwi również zbadanie wystąpienia magnetycznego efektu bliskości w tym układzie warstwowym. Realizacja heterostruktury złożonej z antymonenu oraz ferromagnetyka może umożliwić badania anomalnego kwantowego efektu Halla i transportu spinowo spolaryzowanych nośników ładunku elektrycznego.

Niniejszy rozdział otwiera opis monokryształu W(110) stanowiącego bezpośrednie podłoże tworzonej heterostruktury Sb/Co/W(110) (4.1 Podłoże W(110)). Zawarto w nim informacje na temat oczyszczania powierzchni, struktury krystalograficznej oraz morfologii. W podrozdziale umieszczono również informację na temat kalibracji szybkości osadzania atomów techniką MBE na wolframie.

Kolejny z podrozdziałów (4.2. Co/W(110)) dotyczy ultracienkiej warstwy kobaltu wytworzonej na W(110). W tym miejscu zamieszczono opis struktury krystalograficznej Co utworzonego z użyciem techniki MBE. Scharakteryzowano także morfologię utworzonej warstwy oraz optymalizację temperatury syntezy. Podrozdział zamykają informacje na temat struktury domen magnetycznych obecnych na powierzchni kobaltu.

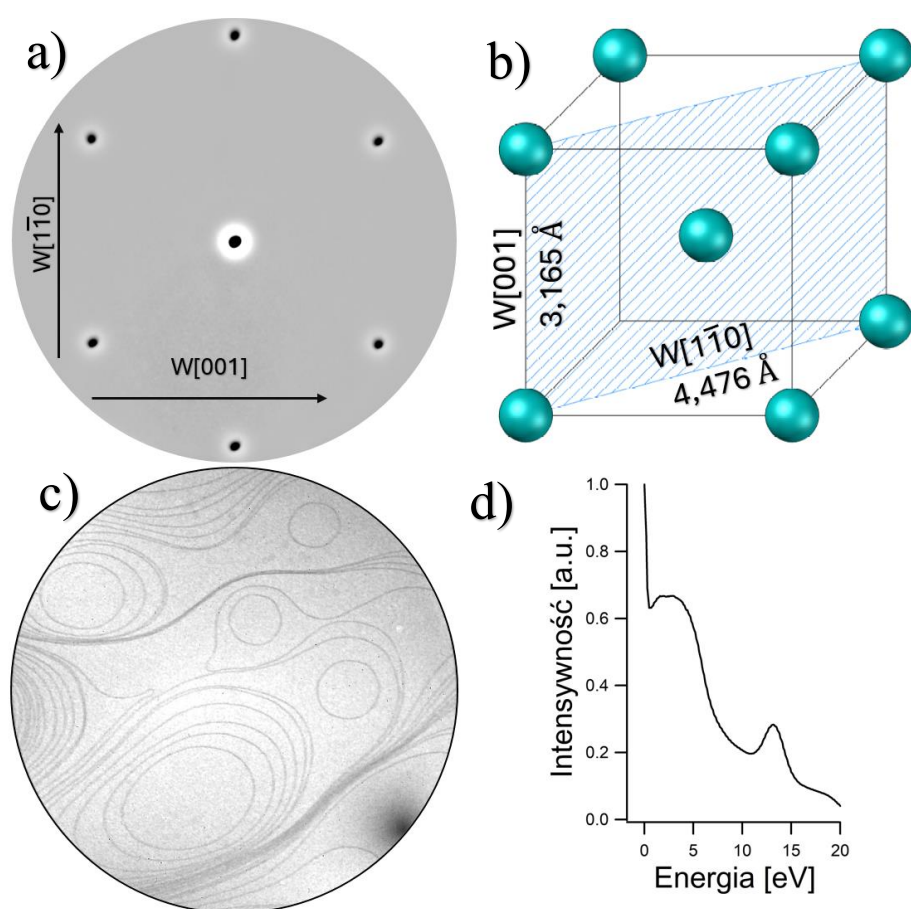
Ostatni z podrozdziałów (4.3. α -Sb/Co/W(110)) dotyczy heterostruktury α -Sb/Co/W(110). Zamieszczono w nim informacje na temat morfologii utworzonej warstwy oraz optymalizacji wzrostu epitaksjalnego Sb. Korzystając z techniki LEEM, zmierzono przesunięcie pracy wyjścia na powierzchni heterostruktury spowodowane przez antymonen. W kolejnej części podrozdziału opisano dynamikę zmian struktury krystalograficznej podczas osadzania Sb na Co/W(110). Na podstawie obrazów dyfrakcyjnych scharakteryzowano parametry sieci atomowej antymonenu. W następnej sekcji opisano zmiany w magnetycznych właściwościach wywołane osadzeniem antymonenu. Podrozdział dotyczący α -Sb/Co/W(110) zamyka opis dotyczący inżynierii naprężeń wprowadzanych do struktury antymonenu za pomocą warstw kobaltu o różnych grubościach. W tym miejscu zamieszczono również wyniki dotyczące wpływu grubości warstwy kobaltowej na parametr asymetrii.

4.1. Podłoże W(110)

Rolę bezpośredniego podłoża podczas wytwarzania heterostruktury Sb/Co pełnił monokryształ W(110). Komercyjnie dostępny wolfram (produkowany przez *Surface*

Preparation Laboratory) w postaci okrągłej płytki ma średnicę 1 cm i grubość 0,5 mm. Podłoże posiada charakterystyczne ścieżki identyfikujące kierunek krystalograficzny [1-10]. Pomimo wysokiej czystości wolframu, jego wnętrze zawiera zanieczyszczenia w postaci węgla pozostałego po procesie wytwarzania monokryształu. Podczas wygrzewania (stanowiącego istotny etap oczyszczania podłoża) atomy węgla dyfundują do powierzchni tworząc węglík wolframu (WC).

Proces czyszczenia powierzchni monokryształu W(110) jest znany od lat [111-113]. Obejmuje on dwa etapy wykonywane naprzemiennie do momentu uzyskania czystej powierzchni: i) szybkie grzanie do temperatury ok. 2200 K w warunkach UHV ($p \leq 10^{-9}$ mbar) oraz ii) wygrzewanie (1400 K) w atmosferze tlenu ($p = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar).



Rys. 4.1 a) Obraz LEED powierzchni W(110), $E = 46$ eV; b) komórka elementarna kryształu W z zacieniowaną płaszczyzną (110); c) obraz LEEM powierzchni W(110), $FoV = 4 \mu\text{m}$, $E = 3,5$ eV; d) natężenie elektronów odbitych od powierzchni W(110) w zależności od energii.

Kryształ przeniesiony z atmosfery powietrza do próżni posiada warstwę zaadsorbowanych zanieczyszczeń na swojej powierzchni. Etap pierwszy pozwala na ich desorpcję. Ze względu na wysoką temperaturę topnienia wolframu, gwałtowne wygrzewanie do 2200 K jest bezpieczne dla podłoża, ale wielokrotne powtórzenie tego procesu powoduje makroskopowe fałdowanie powierzchni. Następuje to w wyniku rozszerzania

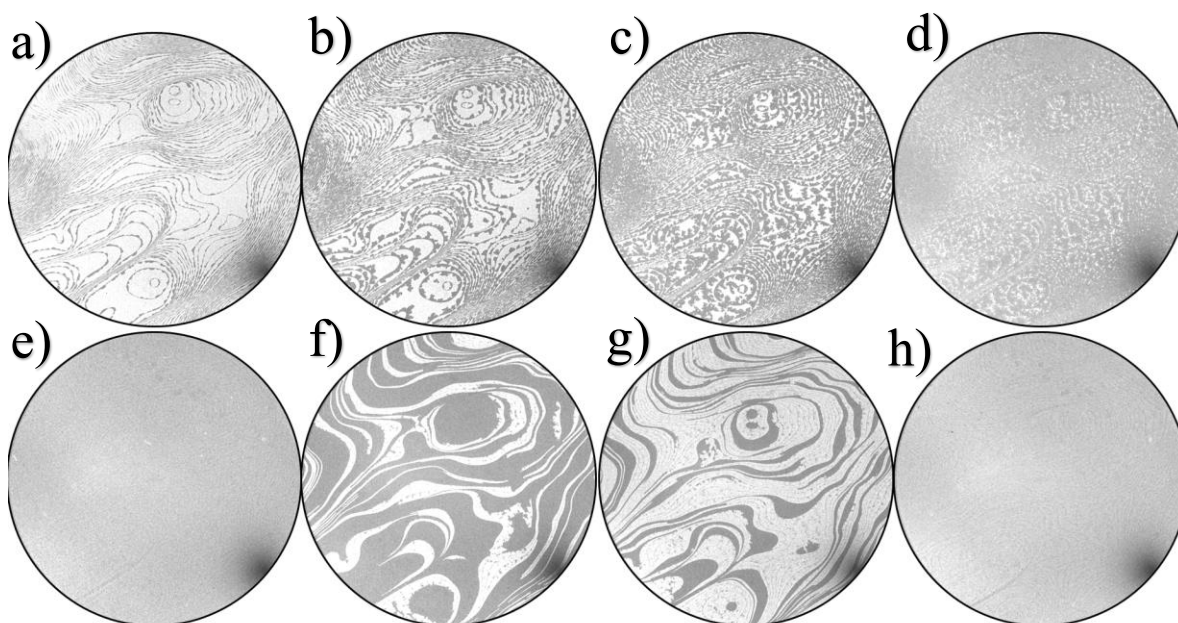
ciepłego W(110), który, trzymany przez uchwyt nośnika, ulega nieelastycznym odkształceniom.

Wyrzeczanie w atmosferze O_2 ma na celu usunięcie węgla wolframu, który jest silnie związany z powierzchnią i nie ulega desorpcji podczas pierwszego etapu czyszczenia. Powolne grzanie powoduje dyfuzję węgla z wnętrza W(110) na powierzchnię oraz reakcję z tlenem. Wysoka temperatura wspomaga utworzenie wiązań chemicznych między atomami węgla oraz tlenu, w wyniku czego dochodzi do rozbicia WC oraz powstania tlenku węgla. Ze względu na to, że związki węgla zazwyczaj nie tworzą ciągłej warstwy, dochodzi również do formacji tlenku wolframu WO_3 . W celu pozbycia się wyżej wymienionych zanieczyszczeń z powierzchni, monokryształ jest poddawany ponownemu wygrzewaniu do 2200 K. Grzanie powinno być możliwie szybkie, aby ograniczyć dyfuzję węgla z objętości W(110) oraz by zachować warunki UHV. W przeciwnym przypadku, w czasie chłodzenia podłoża desorbowane zanieczyszczenia mogą osadzić się ponownie w wyniku adsorpcji.

Atomowo czysta powierzchnia W(110) powinna wykazywać intensywne, wyraźne plamki dyfrakcyjne (rys. 4.1a). Płaszczyzna, którą reprezentują, została przedstawiona na rys. 4.1b. Odniesienie odległości między plamkami dyfrakcyjnymi do wymiarów między rzędami atomowymi w przestrzeni rzeczywistej umożliwia utworzenie skali w przestrzeni odwrotnej. Pozwala to na wyznaczenie parametrów sieci krystalograficznych materiałów osadzonych na powierzchni W(110).

W modzie LEEM jedyną cechą W(110) widoczną na obrazie są stopnie oddzielające atomowo płaskie tarasy (rys. 4.1c). Zmierzenie charakterystyki $I(V)$ pozwala na potwierdzenie czystości próbki. Czysta powierzchnia W(110) powinna wykazywać wierzchołki przy energiach około 3 eV oraz 13,5 eV (rys. 4.1d) [101].

Na podłożu W(110) przeprowadzane są kalibracje prędkości parowania używanych w eksperymentach materiałów. Szybkość nanoszenia definiowana jest przez liczbę pojedynczych warstw atomowych tworzonych w jednostce czasu (ML/min). W mikroskopie LEEM czas tworzenia pojedynczej warstwy atomowej może być określony z wykorzystaniem mechanizmów tworzenia kontrastu z dokładnością zależną od szybkości parowania (np. podczas tworzenia jednej warstwy z szybkością 0,2 ML/min niepewność pokrycia można oszacować na 0,05 ML). W tej metodzie zapełnienie pierwszej warstwy oraz tworzenie kolejnej jest widoczne poprzez odwrócenie kontrastu między nimi (rys. 4.2). Na podstawie obrazów dyfrakcyjnych pełnych warstw atomowych, jedną monowarstwę (ML) w niniejszej pracy definiuje się jako powierzchniową gęstość atomów, czyli liczbę atomów przypadających na jednostkę powierzchni (dla przypadku Au jest to $1,288 \cdot 10^{15}$ atomów/cm²).



Rys. 4.2 Obrazy LEEM wykonane podczas kalibracji prędkości parowania Au na powierzchni W(110). Obrazy **(a-e)**: jasne obszary – W(110), ciemne obszary – pierwsza warstwa Au; obrazy **(f-h)**: ciemne obszary - pierwsza warstwa Au, jasne obszary - druga warstwa Au. **a)** 0,2 ML Au; **b)** 0,41 ML Au; **c)** 0,62 ML Au; **d)** 0,82 ML Au; **e)** 1 ML Au; **f)** 1,29 ML Au; **g)** 1,65 ML Au; **h)** 2 ML Au. $FoV = 10 \mu\text{m}$, $E = 5,9 \text{ eV}$.

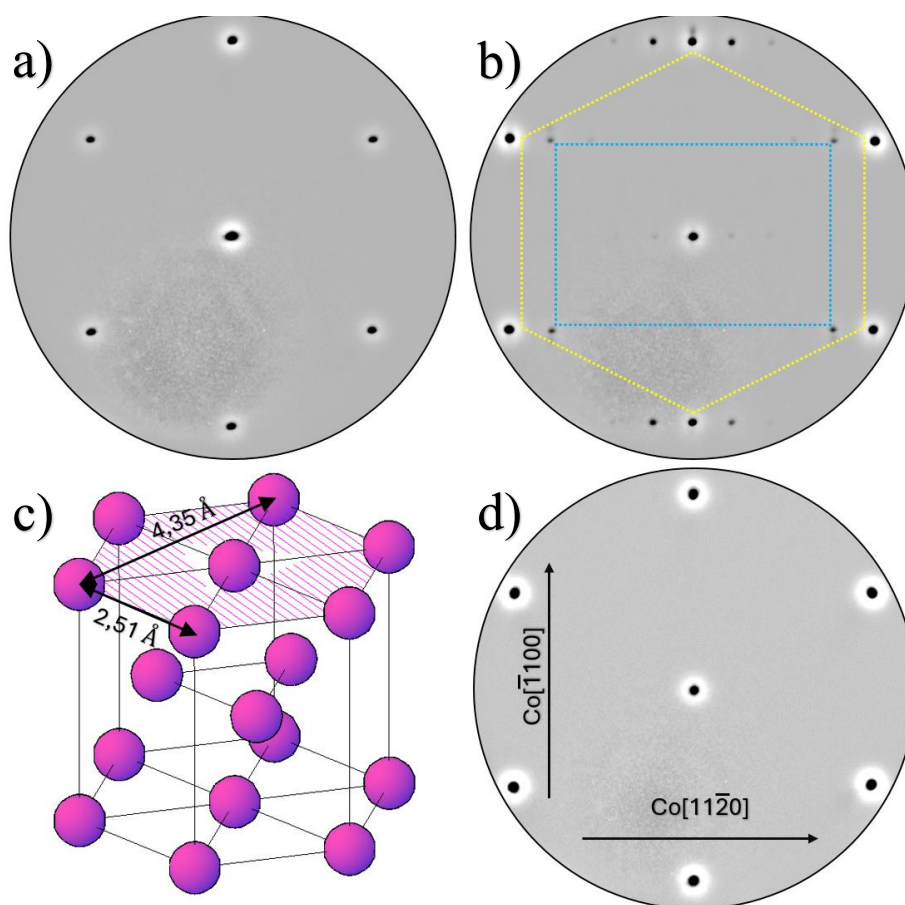
4.2. Co/W(110)

Heterostruktura Co/W(110) jest dobrze opisana w literaturze, ze względu na stabilne ferromagnetyczne właściwości, scharakteryzowane z użyciem techniki SPLEEM [114-120]. Kobalt na wolframe staje się ferromagnetyczny w temperaturze pokojowej już przy grubości dwóch warstw atomowych. Aby zapewnić większą wartość magnetyzacji warstwy oraz podnieść jej temperaturę Curie, w niniejszych badaniach wykorzystano 5 ML Co/W(110) w roli podłoża.

Warstwę Co osadzano z prędkością 0,2 ML/min. Temperatura podłoża została ustalona na 525 K aby zapewnić warstwowy wzrost kobaltu. W początkowej fazie syntezy w trybie LEED nie zauważa się zmian zachodzących w obrazie dyfrakcyjnym W(110). Oznacza to, że warstwa Co ma charakter pseudomorficzny - przyjmuje strukturę krystalograficzną wolframu (rys. 4.3a). Ten stan utrzymuje się aż do pokrycia równego 0,7 ML Co.

Po przekroczeniu pokrycia 0,7 ML Co następuje przejście do struktury typowej dla kobaltu – *hcp*(0001) (*hexagonal close packed*) (rys. 4.3b). W heterostrukturze Co/W(110) kierunek krystalograficzny Co[-1100] jest równoległy do kierunku W[1-10], natomiast Co[11-20] jest zgodny z W[001]. Oprócz plamek dyfrakcyjnych związanych z Co(0001) oraz W(110) na obrazie LEED można dostrzec dodatkowe plamki ułożone wzdłuż kierunku W[001]. Ich pochodzenie przypisuje się dodatkowej periodyczności związanej z niedopasowaniem struktur Co(0001) oraz W(110) [121-123]. Ta dodatkowa periodyczność

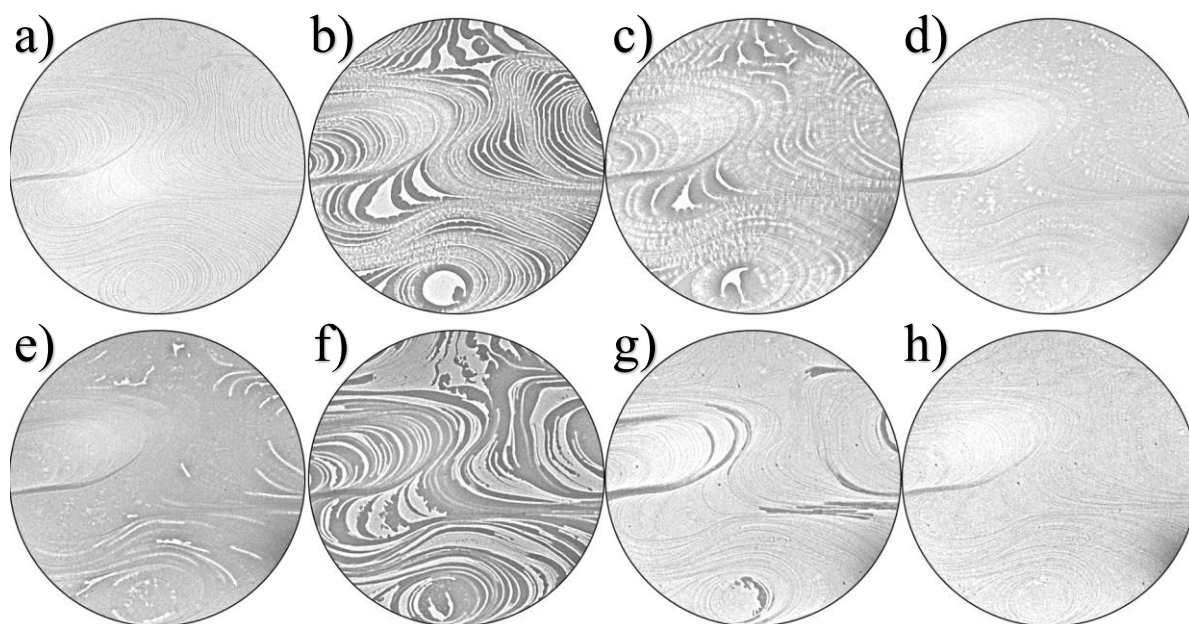
zmienia się wraz z grubością warstwy kobaltowej [116]. W konsekwencji kolejne warstwy Co posiadają różne stałe sieciowe, dążące od rozmiarów narzuconych przez W(110) do rozmiarów występujących w heksagonalnej strukturze 3D Co: $4,34 \times 2,51 \text{ \AA}^2$ (odpowiednio w kierunkach Co[-1100] oraz Co[11-20]) (rys. 4.3c). Dla grubości wynoszącej 5 ML Co (rys. 4.3d) odległości w tych kierunkach wynoszą odpowiednio $4,46 (\pm 0,08) \text{ \AA}$ i $2,51 (\pm 0,08) \text{ \AA}$, co oznacza rozciągnięcie sieci Co(0001) wzdłuż Co[-1100] o 2,76%. Ze względu na naprężenia występujące w cienkich warstwach Co na W(110), struktura ta bywa nazywana w literaturze jako *cp* (*close packed*).



Rys. 4.3 a-b) Obrazy LEED warstwy 0,7 ML *bcc* Co/W(110) **(a)** oraz 1 ML *hcp* Co/W(110) **(b)**, $E = 46 \text{ eV}$. Kolorem niebieskim połączono plamki dyfrakcyjne pochodzące od W(110), natomiast kolorem żółtym – pochodzące od Co(0001); **c)** schemat komórki elementarnej kryształu Co z zacieniowaną płaszczyzną (0001) oraz wymiarami wzdłuż kierunków Co[-1100] oraz Co[11-20]; **d)** obraz LEED 5 ML Co/W(110), $E = 46 \text{ eV}$.

Podczas depozycji 5 ML Co na W(110) w trybie LEEM zauważalne jest gromadzenie atomów Co przy stopniach atomowych podłoża. Zanieczyszczenia oraz defekty obecne na powierzchni, lub zbyt niska temperatura syntezy, powodują nukleację również na atomowo płaskich tarasach. Wzrost lateralny kobaltu następuje w poprzek stopni międzypłaszczyznowych aż do momentu połączenia się z sąsiednimi warstwami według

tw. mechanizmu *step flow*. W konsekwencji tworzona jest pojedyncza warstwa *bcc* Co (rys. 4.4a-d). Przy pokryciu ok. 0,7 ML kobalt zaczyna tworzyć strukturę *hcp* (rys. 4.4e-h). W trybie LEEM jest to widoczne poprzez różnicę w intensywności względem leżącej niżej struktury *bcc* (za sprawą kontrastu dyfrakcyjnego). Znając czas przejścia między strukturami *bcc* i *hcp* (0,7 ML Co) możliwe jest określenie szybkości osadzania kobaltu.



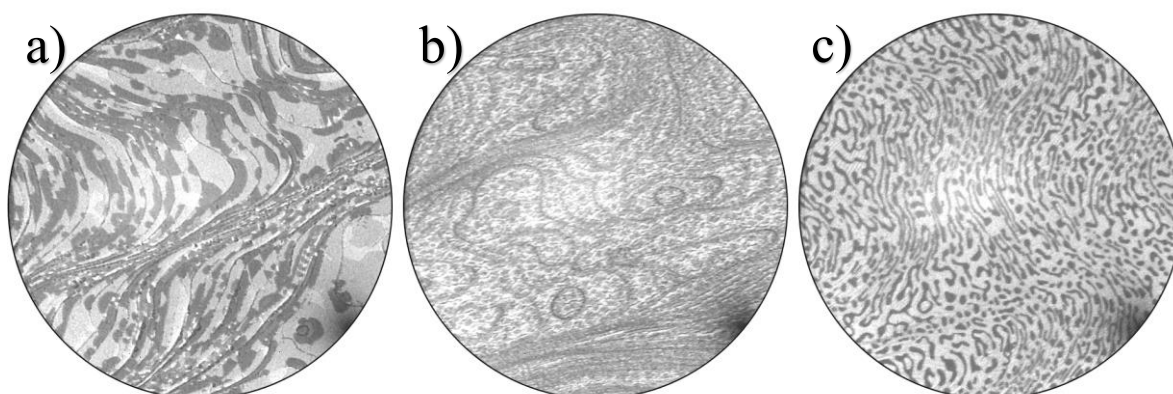
Rys. 4.4 Obrazy LEEM wykonane podczas wzrostu Co na W(110). Obrazy (a-d): jasne obszary – W(110), ciemne obszary – Co *bcc*; obrazy (e-h): ciemne obszary – Co *bcc*, jasne obszary – Co *hcp*.

a) 0 ML Co; b) 0,24 ML Co; c) 0,48 ML Co; d) 0,72 ML Co; e) 0,74 ML Co; f) 0,83 ML Co; g) 0,92 ML Co; h) 1 ML Co. $FoV = 10 \mu\text{m}$, $E = 2,7 \text{ eV}$.

Wielowarstwowy kobalt na powierzchni W(110) rośnie epitaksjalnie według mechanizmu Franka-van der Merwe. Po utworzeniu szczelnej, pojedynczej struktury *hcp* kolejne warstwy tworzone są przed zapelnieniem poprzednich. Z tego powodu proces syntezy 5 ML Co/W(110) został poddany eksperymentalnej optymalizacji celem utworzenia możliwie płaskiej powierzchni, stanowiącej podłoże dla struktury antymonenu.

Depozycja atomów Co na podłożu W(110) wykonana w różnych temperaturach wykazała, że spełnienie tego warunku w największym stopniu następuje w ok. 400 K. Rys. 4.5a przedstawia powierzchnię heterostruktury Co/W(110) wytworzonej w tych warunkach. Widoczne są atomowo płaskie tarasy, których rozmiar zależy od zagęszczenia stopni atomowych podłoża. Warstwy kobaltu tworzą się w obrębie tarasów wolframu, nie przekraczając bariery ustalonej przez stopnie atomowe W(110). Kontrast kwantowego efektu rozmiarowego umożliwia rozróżnienie obszarów o różnej grubości Co, stanowiących dogodne miejsce do utworzenia ciągłej warstwy antymonenu. Niepożądane są miejsca, w których występuje nagromadzenie stopni atomowych wolframu. Tworzą się na nich

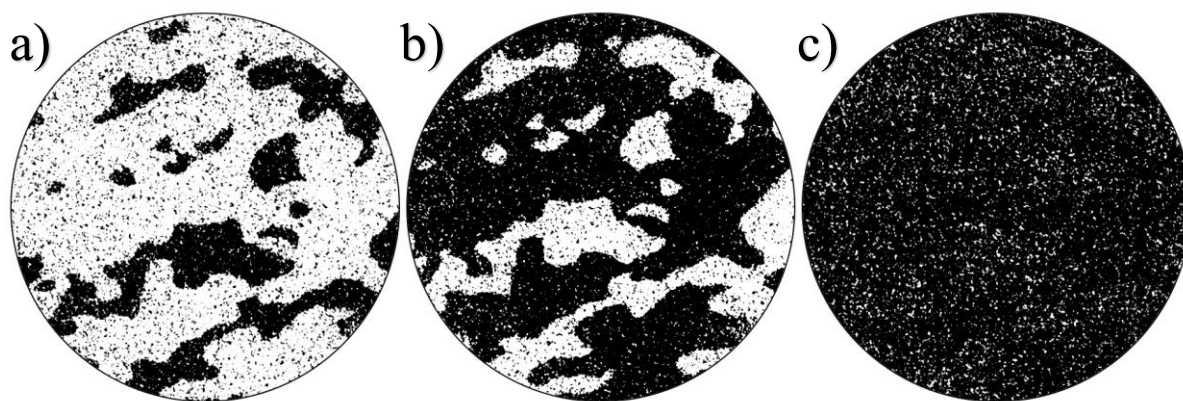
trójwymiarowe krystality Co, nieodpowiednie dla wzrostu epitaksjalnego Sb. Jednak ich powierzchnia jest niewielka w porównaniu do powierzchni próbki zajmowanej przez atomowo płaskie tarasy kobaltu.



Rys. 4.5 5 ML Co/W(110) wytworzone w temperaturze: **a)** 400 K (widoczne trzy poziomy natężenia między różnymi grubościami kobaltu); **b)** 300 K (widoczne dwa poziomy natężenia odpowiadające dwóm grubościom kobaltu); **c)** 665 K (ciemne wyspy reprezentują kobalt, natomiast jasne obszary odpowiadają podłożu W(110)). **a-b)** $FoV = 5 \mu\text{m}$, $E = 4,4 \text{ eV}$; **c)** $FoV = 10 \mu\text{m}$, $E = 4,4 \text{ eV}$.

Temperatura 400 K wykracza daleko poza temperaturę pokojową, w której tworzona warstwa wykazuje znaczną chropowatość (rys. 4.5b). Podłoże o takiej morfologii prowadzi zazwyczaj do utworzenia małych ziaren osadzanego materiału. W konsekwencji tworzona warstwa wykazuje znaczną gęstość defektów w postaci granic między ziarnami. Optymalna temperatura osadzania Co znajduje się znacznie poniżej punktu topnienia ultracienkiej warstwy kobaltu. 5 ML Co ulega topnieniu w 665 K tworząc wysokie wyspy na podłożu W(110) (rys. 4.5c).

5 ML Co na powierzchni W(110) wykazuje stabilne, ferromagnetyczne właściwości w temperaturze pokojowej. Obrazy domen magnetycznych warstwy kobaltowej z użyciem mikroskopii SPLEEM zostały szczegółowo opisane w literaturze [114, 115, 117-119, 124]. Na rys. 4.6a widoczne są dobrze ukształtowane domeny magnetyczne o rozmiarach nieprzekraczających kilku mikrometrów. Wektor magnetyzacji jest zorientowany głównie w płaszczyźnie materiału. Kierunek osi łatwego namagnesowania Co jest zorientowany równoległe do kierunku Co[-1100]. Oś trudnego namagnesowania jest skierowana prostopadle do niego (rys. 4.6c).

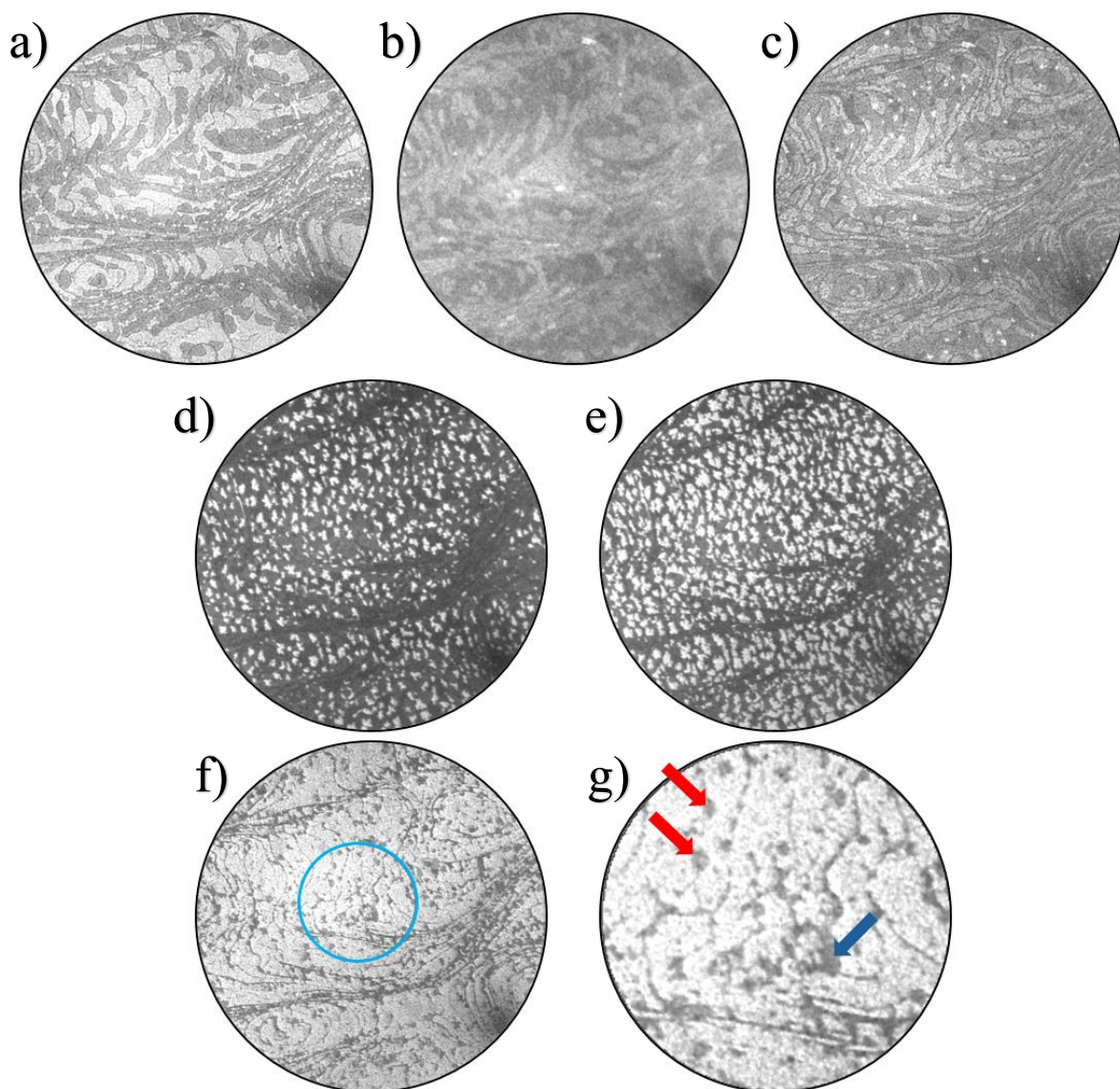


Rys. 4.6 Obrazy SPLEEM 5 ML Co/W(110) wykonane dla dwóch przeciwnych kierunków polaryzacji wiązki elektronów równoległych do W[1-10] (**a-b**) oraz w kierunku prostopadłym do W[1-10] (**c**). $FoV = 15 \mu\text{m}$, $E = 2 \text{ eV}$.

4.3. α -Sb/Co/W(110)

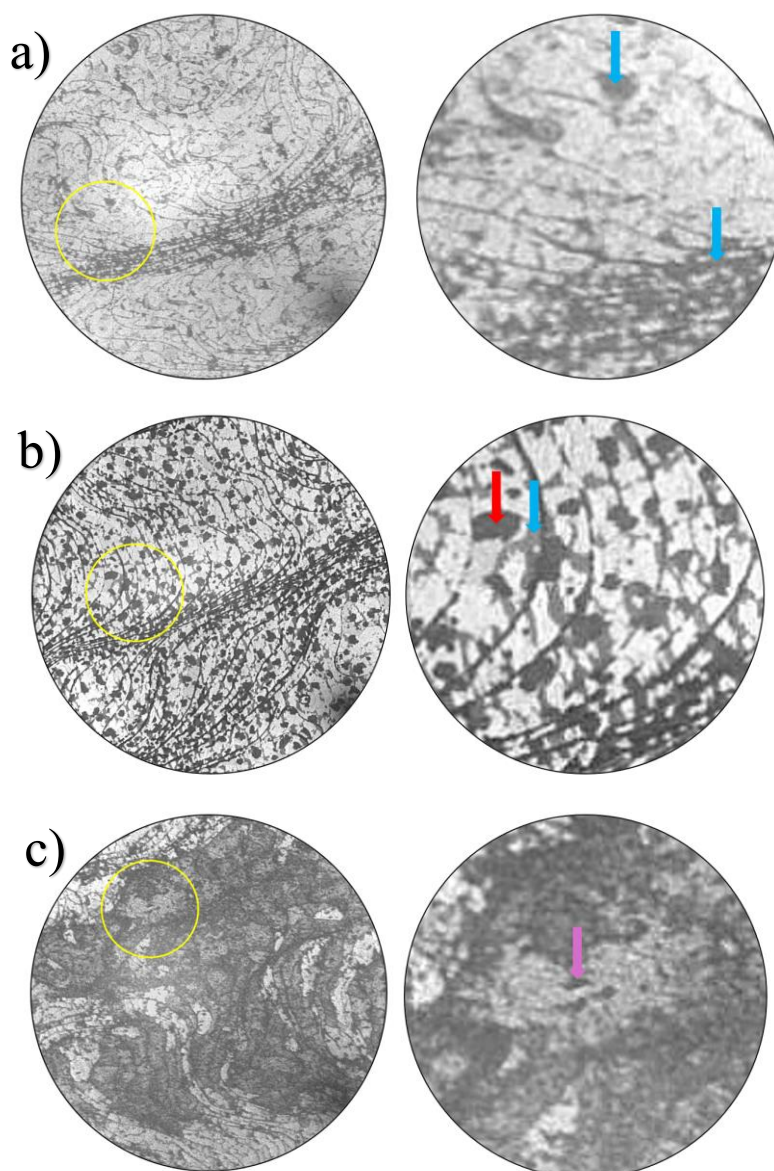
4.3.1. Morfologia

Osadzanie Sb na podłożu 5 ML Co/W(110) w trybie LEEM umożliwia zoptymalizowanie syntezy pod kątem utworzenia możliwie najbardziej ciągłej warstwy antymonenu. W początkowej fazie wzrostu Sb zauważalne jest odwrócenie kontrastu na powierzchni kobaltu (rys. 4.7a-b). Przy pokryciu około 0,27 ML na powierzchni pojawiają się wyspy Sb (na rys. 4.7c przedstawiono moment, w którym stają się wyraźnie widoczne jako małe, białe obiekty). Zauważalne jest, że atomy Sb preferują płaskie tarasy jako miejsca nukleacji. Liczba wysp utworzonych w miejscach o dużym zagęszczeniu stopni atomowych jest znikoma. Trójwymiarowe klastry Co obecne w tych miejscach mogą blokować wzrost lateralny Sb. Wyspy charakteryzują się nieregularnym kształtem i ulegają połączeniu w wyniku kontaktu z sąsiednimi (rys. 4.7d-g). W momencie połączenia wyspy osiągają rozmiary około 200-300 nm. Wzrost lateralny antymonenu ograniczony jest przez stopnie atomowe należące do wolframu. W miejscach ich występowania zauważyć można defekty liniowe odzwierciedlające ich przebieg. Przed zapełnieniem pojedynczej warstwy Sb rozpoczyna się wzrost kolejnej. Nieszczelności w pojedynczej warstwie antymonenu zostały zaznaczone granatową strzałką na rys. 4.7g. Na tym samym rysunku czerwonymi strzałkami oznaczono wyspy należące do drugiej warstwy Sb.



Rys. 4.7 Obrazy LEEM wykonane w trakcie depozycji Sb na 5 ML Co/W(110): **a)** 0 ML Sb; **b)** 0,20 ML Sb; **c)** 0,30 ML Sb; **d)** 0,50 ML Sb; **e)** 0,64 ML Sb; **f)** 1 ML Sb; $FoV = 5 \mu\text{m}$, $E = 5,8 \text{ eV}$. Obraz **(g)** stanowi powiększenie obszaru zaznaczonego na obrazie **(f)** niebieskim okręgiem. $FoV = 1,6 \mu\text{m}$, $E = 5,8 \text{ eV}$.

Bazując na serii eksperymentów, temperatura podłoża 335 K została określona jako optymalna dla wzrostu antymonenu. W tych warunkach otrzymano najbardziej ciągłą warstwę antymonenu o grubości jednej warstwy atomowej (rys. 4.8a). Obszarami nie pokrytymi przez ten materiał dwuwymiarowy pozostają głównie miejsca występowania stopni atomowych W(110). Na powierzchni widoczne są również obszary nie pokryte antymonem wynikające z przerwania osadzania, ze względu na pojawienie się kolejnej warstwy przed zapelnieniem pierwszej.



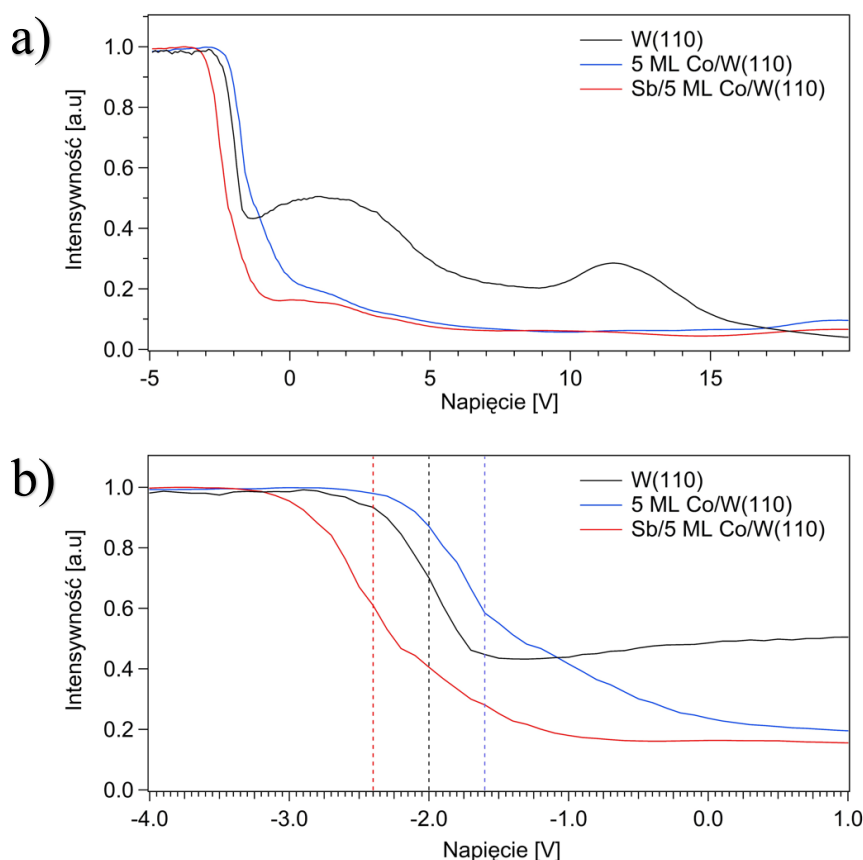
Rys. 4.8 Obrazy LEEM 1 ML Sb/5 ML Co/W(110) będące wynikiem osadzenia Sb w temperaturze: 335 K **(a)**, 295 K **(b)** oraz 375 K **(c)**. $FoV = 5 \mu\text{m}$, $E = 5,8 \text{ eV}$. Najjaśniejsze obszary na obrazach odpowiadają warstwie antymonenu. Kolorem żółtym zaznaczono obszary powiększone i przedstawione po prawej stronie każdego z obrazów. Na powiększeniach zaznaczono miejsca występowania obszarów niepokrytych antymonem (niebieska strzałka), wyspy drugiej warstwy antymonenu (czerwona strzałka) oraz obiektów interpretowanych jako stop (różowa strzałka).

Osadzanie Sb w temperaturze poniżej 335 K ogranicza drogę dyfuzji atomów Sb na powierzchni podłoża Co/W(110). W konsekwencji im niższa jest temperatura syntezy, tym więcej wysp drugiej warstwy Sb (rys. 4.8b) można zaobserwować przed wypełnieniem pierwszej. W tych warunkach również można zauważyć brak ciągłości struktury materiału 2D w miejscach występowania stopni atomowych wolframu.

Powyżej 335 K, wraz z rosnącą temperaturą osadzania maleje powierzchnia pokryta antymonem (rys. 4.8c). W niektórych regionach próbki zauważyć można powstanie wysp Sb,

które łączą się tworząc warstwę o rozmiarach nieprzekraczających mikrometra, podczas gdy w innych miejscach występują jedynie pojedyncze klastry lub obszary całkowicie niepokryte antymonem. Co więcej, w podwyższonej temperaturze dochodzi do formacji ciemnych obiektów o nieznanym pochodzeniu. Ich rozmiar nie przekracza kilkudziesięciu nanometrów. Bardzo małe natężenie odbitych elektronów, które nie zależy od energii padających elektronów wskazuje na silną absorpcję elektronów, co często ma miejsce w przypadku tworzenia trójwymiarowych krystalitów. Inną możliwość stanowi silne boczne rozproszenia elektronów wynikające ze sferycznego kształtu nanocząstek.

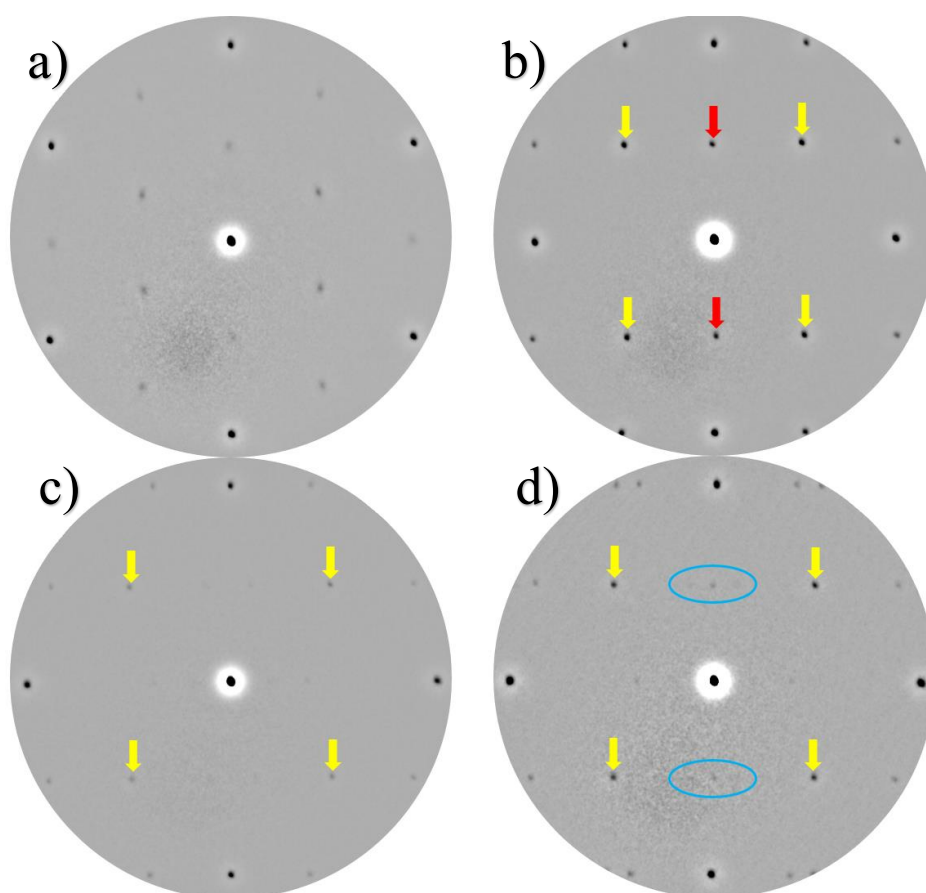
Powodem utrudnionego wzrostu Sb może być wydłużona droga dyfuzji osadzonych atomów w podwyższonej temperaturze. Inną możliwością może być częściowa desorpcja atomów Sb z podłoża. Podwyższona temperatura może również prowadzić do utworzenia stopu między Sb i Co o nieznannej stechiometrii. W takim przypadku część atomów deponowanych na powierzchnię kobaltu zostaje użyta do utworzenia nanostruktur, przez co mniej z nich jest włączonych w tworzenie warstwy antymonenu. Wskazuje na to fakt, że w miejscach zdominowanych przez nieznane struktury nie występują wyspy antymonenu, natomiast w miejscach utworzonej warstwy Sb trudno dostrzec utworzony stop.



Rys. 4.9 a) Zależność intensywności od różnicy napięcia między próbką a katodą dla W(110), 5 ML Co/W(110) oraz Sb/5 ML Co/W(110); **b)** powiększenie wykresu z obrazu (a) umożliwiające porównanie pracy wyjścia powierzchni należących do wymienionych materiałów.

Korzystając z trybu LEEM zmierzono charakterystyki $I(V)$ dla W(110), Co/W(110) oraz Sb/Co/W(110). Celem było wyznaczenie zmian pracy wyjścia wskutek osadzenia kolejnych warstw heterostruktury. Powierzchnia monokryształu W(110) wykazuje dwa charakterystyczne wierzchołki ok. 1 V oraz 11,5 V (odpowiadające energiom 3 eV oraz 13,5 eV) (rys. 4.9a) [101]. Po depozycji 5 ML Co doszło do zwiększenia pracy wyjścia o 0,4 eV. Utworzenie struktury antymonenu na Co/W(110) spowodowało obniżenie tego parametru o 0,8 eV względem kobaltu (rys. 4.9b).

4.3.2. Struktura krystalograficzna



Rys. 4.10 Obrazy LEED wykonane w trakcie osadzania Sb na podłożu 5 ML Co/W(110);
a) 0,20 ML Sb; **b)** 0,27 ML Sb; **c)** 0,40 ML Sb; **d)** 1 ML Sb. $E = 43,4$ eV. Na obrazach zaznaczono plamki związane z: α -Sb (żółte strzałki), α -Sb- $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$ (czerwone strzałki), moiré wynikającym z nałożenia sieci Sb i Co (niebieskie elipsy).

Obrazowanie w modzie LEED przeprowadzone w trakcie osadzania Sb na podłożu Co/W(110) ujawniło, że wzrost warstwy antymonenu obejmuje kilka etapów. W pierwszym z nich, do pokrycia około 0,25 ML Sb, widoczne są plamki dyfrakcyjne ułożone w połowie odległości między plamkami pochodzącymi od Co. Wskazuje to na powstanie rekonstrukcji

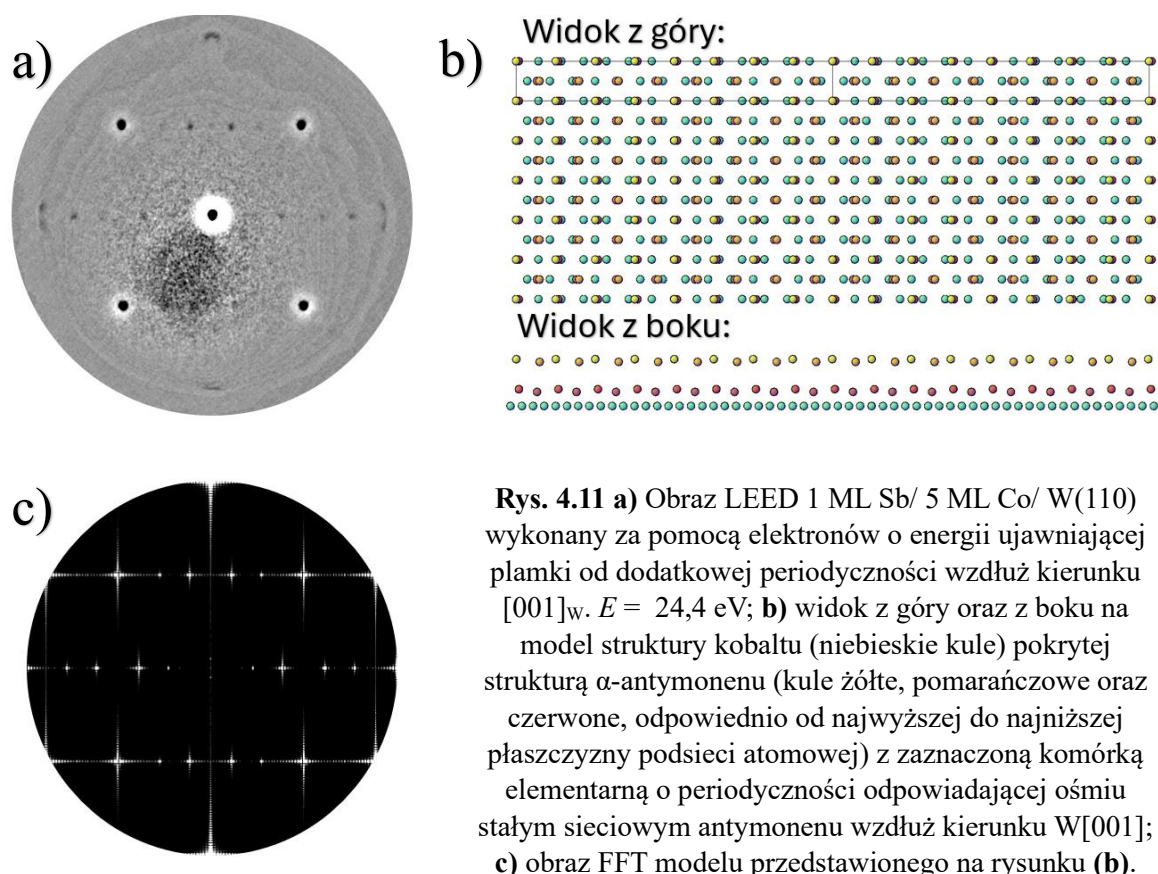
powierzchniowej Co(0001)-(2x2)Sb (rys. 4.10a). Wynik ten jest zgodny z trybem LEEM, w którym zauważalne są zmiany w natężeniu odbitych elektronów bez tworzenia wysp antymonenu. Jest to spowodowane zmianą warunków dyfrakcyjnych wiązki elektronów (kontrastu dyfrakcyjnego) wskutek powstania rekonstrukcji powierzchni.

W wąskim zakresie 0,25-0,30 ML Sb plamki pochodzące od rekonstrukcji gwałtownie zmieniają swoje usytuowanie w przestrzeni odwrotnej. Ich nowa pozycja wskazuje na utworzenie jednodomenowej struktury krystalograficznej o prostokątnej symetrii (zaznaczonej na rys. 4.10b żółtymi strzałkami). Sugeruje to, że atomy Sb tworzące rekonstrukcję Co(0001)-(2x2)Sb biorą udział w formowaniu α -antymonenu. Utworzenie struktury α -Sb potwierdzają rozmiary komórki elementarnej: 5,06 ($\pm$ 0,08) Å i 4,50 ($\pm$ 0,08) Å odpowiednio w kierunkach W[001] (Co[11-20]) i W[1-10] (Co[-1100]). Ten etap rozpoczyna się równoległe z pojawieniem się pierwszych wysp na powierzchni kobaltu widocznych w trybie LEEM. Utworzenie struktury antymonenu ma bezpośredni związek z powstaniem rekonstrukcji Co(0001)-(2x2)Sb. Nadstruktura o dwukrotnie większych wymiarach względem komórki elementarnej Co kompensuje niedopasowanie sieciowe w kierunku W[001] (z 2,51 Å do 5,02 Å) umożliwiając utworzenie rzędów atomowych Sb o stałej sieci 5,06 Å. Dodatkowe plamki dyfrakcyjne znajdujące się w połowie odległości między plamkami antymonenu w kierunku W[001] wskazują na utworzenie rekonstrukcji α -Sb-($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45 (zaznaczonej czerwonymi strzałkami na rys. 4.10b). Jej stowarzyszenie z α -antymonem zostało również zauważone przez Z. Shi i in. [25] na podłożu WTe₂.

Finalnie, w zakresie 0,30-0,40 ML zachodzi spontaniczna relaksacja struktury antymonenu (rys. 4.10c). Jego komórka elementarna zmienia swoje rozmiary na: 4,45 ($\pm$ 0,08) Å i 4,46 ($\pm$ 0,08) Å odpowiednio w kierunkach W[001] i W[1-10]. Wartości te nieznacznie różnią się od literaturowych. Prace teoretyczne zazwyczaj opisują α -antymonen jako sieć prostokątną o wymiarach ok. 4,7 x 4,3 Å² [5, 11, 20, 61]. Eksperymentalne doniesienia różnią się w zależności od użytego podłoża, jednakże strukturę najbardziej zbliżoną do otrzymanej wytworzono na TiSe₂ o wymiarach 4,40 x 4,21 Å [60]. Kwadratową symetrię otrzymanego materiału można uznać za niestandardową. Swobodna zmiana parametrów komórki elementarnej antymonenu w trakcie wzrostu może świadczyć o słabym oddziaływaniu z podłożem 5 ML Co/W(110). Powyżej opisana struktura jest zachowana aż do całkowitego pokrycia 1 ML Sb (rys. 4.10d).

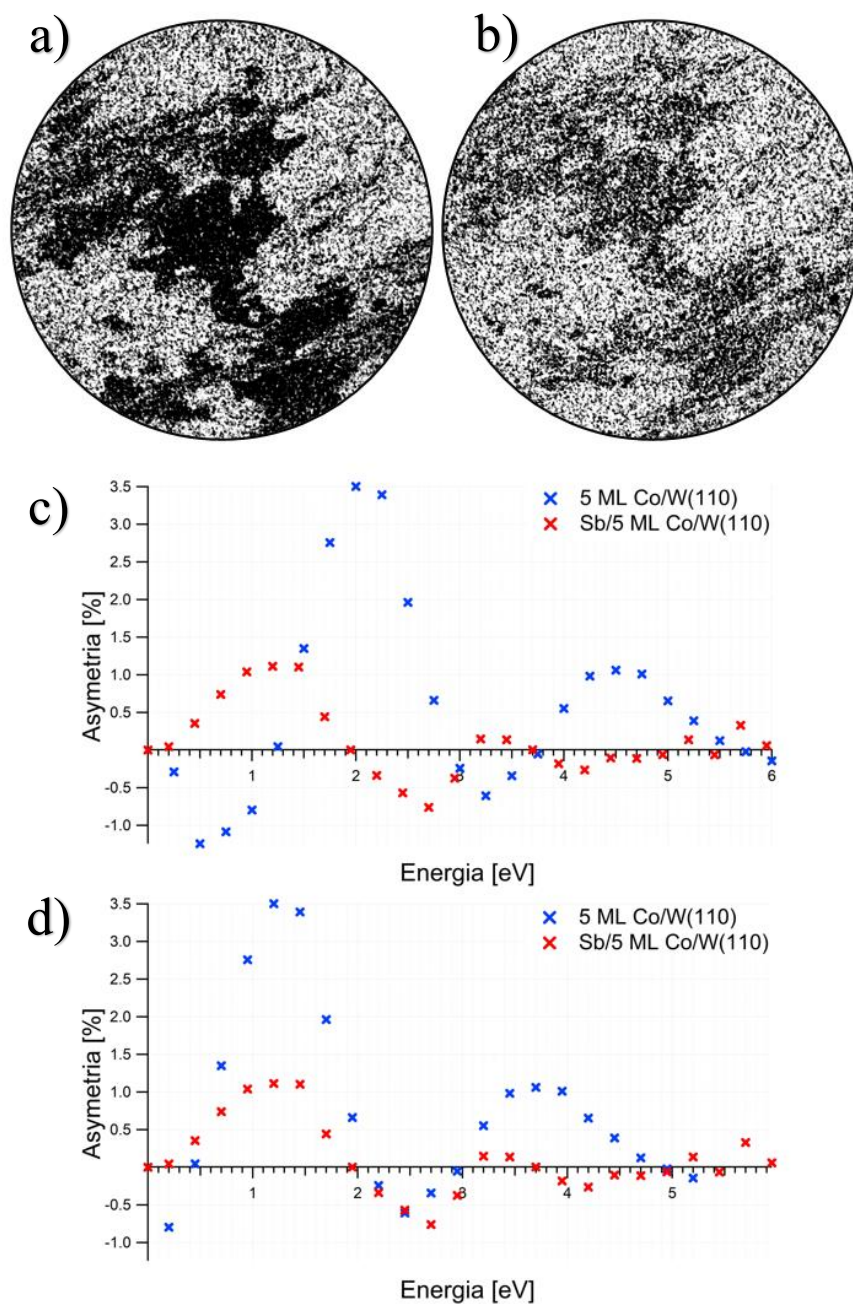
Na rys. 4.11a przedstawiono obraz LEED wykonany przy energii elektronów umożliwiającej obserwację dodatkowych plamek dyfrakcyjnych pojawiających się w momencie relaksacji struktury antymonenu oraz pozostających do pokrycia 1 ML Sb (niebieska elipsa na rys. 4.10d). Odległości między plamkami wskazują na utworzenie dodatkowej periodyczności w kierunku W[001] równej ośmiu stałym sieciowym komórki elementarnej α -antymonenu. Prosty model kulowy stworzony poprzez odwzorowanie struktur Sb i Co w oparciu o stałe sieci oraz kierunki krystalograficzne wyznaczone z eksperymentu

pozwała na potwierdzenie tej interpretacji (rys. 4.11b). Można stwierdzić, że relaksacja struktury antymonenu jest spowodowana dopasowaniem jego budowy atomowej do struktury krystalograficznej kobaltu. Skompresowanie struktury α -antymonenu zapewnia współmierność sieci krystalograficznej Sb z podłożem Co w kierunku W[001]. Poprawność modelu została potwierdzona obrazem transformaty Fouriera (rys. 4.11c) bardzo dobrze odwzorowującym położenie plamek dyfrakcyjnych widocznych na rys. 4.11a.



4.3.3. Właściwości magnetyczne

Osadzenie antymonenu na ferromagnetycznym podłożu może prowadzić do wystąpienia magnetycznego efektu bliskości. Efektem tego może być pojawienie się ferromagnetyzmu w materiale dwuwymiarowym. W celu scharakteryzowania magnetycznych właściwości heterostruktury antymonen/Co/W(110) użyto obrazowania SPLEEM. Na rys. 4.12 a-b przedstawiono strukturę domen magnetycznych kobaltu, która została zachowana po osadzeniu antymonenu. Widoczne są dwie domeny o rozmiarach kilku mikrometrów, a ich kształt oraz kierunek łatwego namagnesowania nie zmienił się. Jediną różnicę stanowi kontrast między domenami, który jest mniejszy niż w przypadku czystego kobaltu. Wskazuje to na zmniejszenie wartości asymetrii.



Rys. 4.12 a) Obraz SPLEEM 5 ML Co/W(110), $FoV = 15 \mu\text{m}$. $E = 2$ eV; b) obraz SPLEEM Sb/5 ML Co/W(110), $FoV = 15 \mu\text{m}$. $E = 1,5$ eV; c) zależność asymetrii od energii elektronów dla 5 ML Co/W(110) (niebieskie znaczniki) oraz Sb/5 ML Co/W(110) (czerwone znaczniki); d) zależność przedstawiona na rysunku (c), w której krzywa 5 ML Co/W(110) została przesunięta o wartość zmiany pracy wyjścia spowodowaną osadzeniem Sb.

Na podstawie obrazów SPLEEM trudno jednoznacznie określić wpływ antymonenu na stopień namagnesowania powierzchni. Spowodowane jest to przede wszystkim: i) przesunięciem pracy wyjścia po osadzeniu Sb; ii) wpływem kwantowego efektu rozmiarowego na parametr asymetrii; iii) wpływem głębokości penetracji elektronów na parametr asymetrii. Aby określić rolę antymonenu w namagnesowaniu powierzchni

sporządzono serię obrazów SPLEEM z użyciem różnych energii elektronów próbkujących dla Co/W(110) i Sb/Co/W(110). Na jej podstawie wyznaczono krzywe $A(E)$ (rys. 4.12c). Przebieg krzywych $A(E)$ jest zbliżony dla obu struktur. Zauważalne jest wzajemne przesunięcie maksimów i minimów asymetrii. Wynika to przede wszystkim ze zmiany pracy wyjścia po osadzeniu antymonenu o wartość 0,8 eV. Drugim powodem jest zmiana grubości warstwy (5 ML Co + 1 ML Sb) i tym samym poszerzenie studni potencjału. Efekt ten powoduje zmniejszenie okresu obserwowanych oscylacji. Kolejną zauważalną różnicą między krzywymi asymetrii jest zmniejszenie amplitudy wierzchołków po osadzeniu antymonenu. Osłabienie kontrastu magnetycznego przez antymonen może wskazywać na brak wystąpienia magnetycznego efektu bliskości między Sb i Co. W takim przypadku widoczny kontrast magnetyczny wynika z penetracji warstw Co przez wiązkę elektronów.

Innym powodem osłabienia kontrastu na powierzchni próbki może być wzbudzenie ferromagnetycznego uporządkowania spinów w antymonienie ze sprzężeniem antyferromagnetycznym względem wierzchniej warstwy kobaltu. Ten typ magnetycznego efektu bliskości również został opisany w literaturze dla przypadku struktur dwuwymiarowych [125]. W takim przypadku magnetyczne domeny o magnetyzacji skierowanej w jednym kierunku będą znajdować się nad domenami kobaltu o przeciwnym wektorze namagnesowania. W efekcie średnia wartość magnetyzacji na powierzchni próbki zmniejszy się, a otrzymany kontrast między domenami zostanie zredukowany.

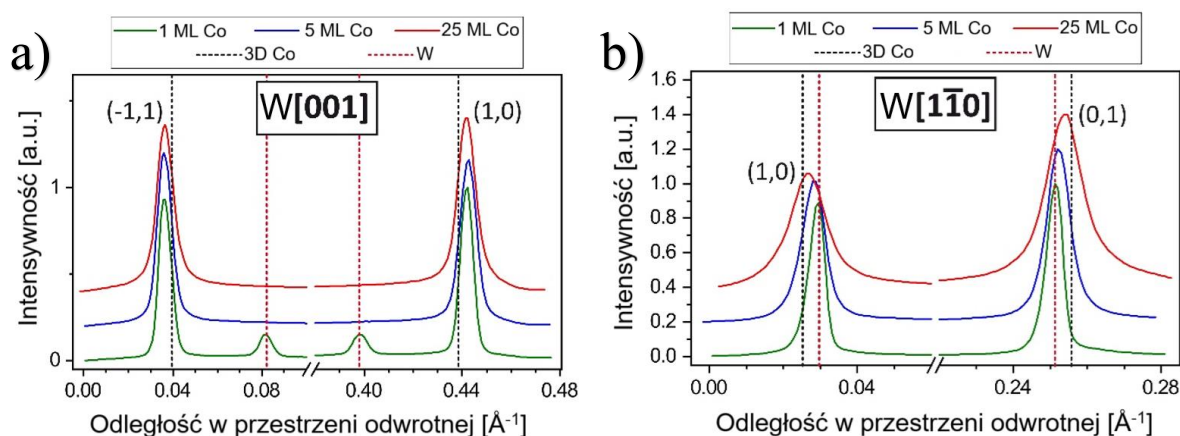
Osłabienie kontrastu nie występuje dla wierzchołka Sb/Co/W(110) odpowiadającego energii 2,95 eV (rys. 4.12d). Chociaż różnica w wartości parametru asymetrii jest nieznaczna, to jest powtarzalna w serii eksperymentów i może wskazywać na ferromagnetyczne uporządkowanie w strukturze antymonenu.

Brak chemicznej czułości techniki SPLEEM uniemożliwia jednoznaczne stwierdzenie, czy antymonen ulega magnetycznej polaryzacji na skutek efektu bliskości z warstwą Co. W celu eksperymentalnego potwierdzenia konieczne są badania umożliwiające uzyskanie chemicznej czułości np. z wykorzystaniem magnetycznego dichroizmu kołowego XMCD (*X-ray Magnetic Circular Dichroism*) przy użyciu promieniowania rentgenowskiego dostrojonego do energii krawędzi absorpcji np. L antymonu.

4.3.4. Inżynieria naprężeń

Heterostruktura Co/W(110) o różnych grubościach warstwy kobaltowej stanowi bardzo dobry przykład podłoża umożliwiającego inżynierię naprężeń w strukturze antymonenu. Niedopasowanie sieciowe między Co i W(110) skutkuje zmianą parametrów sieci krystalograficznej kobaltu wraz z liczbą jego warstw atomowych. Naprężenia między podłożami Co o różnych grubościach a antymonem mogą skutkować modyfikacją struktury krystalograficznej Sb. Szczególnie dotyczy to fazy α -antymonenu, która posiada większe zdolności rozciągania/kompresji niż odmiana β -antymonenu [5]. Przewidywania teoretyczne

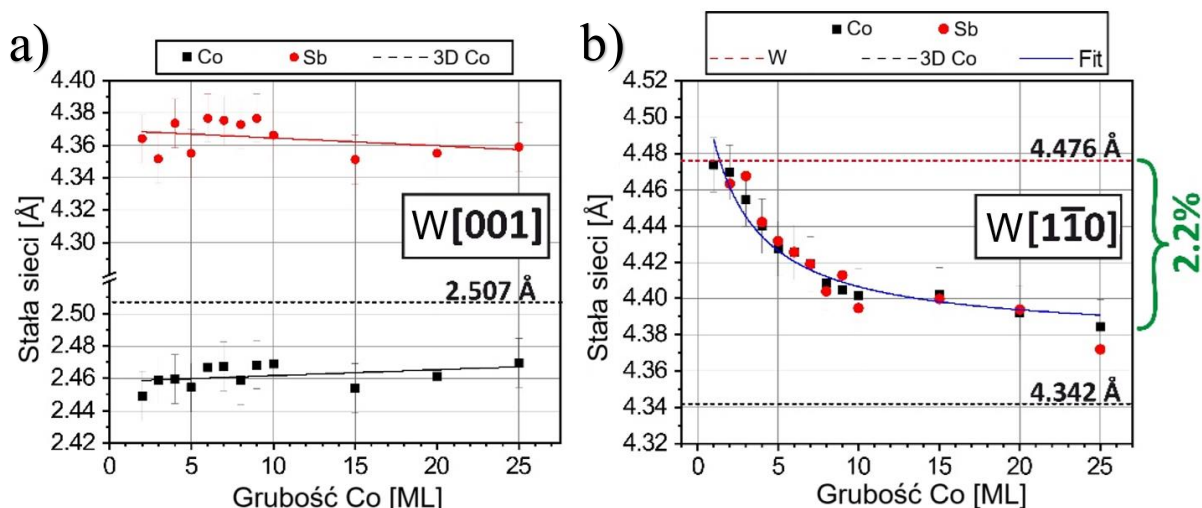
pokazują, że inżynieria naprężeń może skutkować zarówno modyfikacją struktury pasmowej [5, 76], jak i zmianą właściwości magnetycznych antymonenu [15, 71].



Rys. 4.13 Profile intensywności wyznaczone z obrazów LEED dla ultracienkich warstw Co/W(110) wzdłuż kierunków W[001] ($\parallel$ Co[11-20]) (a) i W[1-10] ($\parallel$ Co[-1100]) (b).

Aby określić zmiany w strukturze krystalograficznej kobaltu wykonano pomiary odległości między plamkami dyfrakcyjnymi w kierunkach W[001] oraz W[1-10] dla trzech grubości kobaltu: 1 ML Co, 5 ML Co i 25 ML Co (rys. 4.13). Za pomocą przerywanych linii oznaczono miejsca, w których powinny znajdować się plamki pochodzące od trójwymiarowego kryształu kobaltu oraz podłoża W(110). W przypadku pojedynczej warstwy Co oprócz plamek związanych z kobaltem można zauważyć również plamki reprezentujące niedopasowanie sieciowe między W(110) i Co(0001) wzdłuż kierunku W[001]. Natężenie tych plamek maleje wraz z rosnącą grubością kobaltu i zanika przy pokryciu 5 ML Co. Z rys. 4.13a wynika, że odległość między plamkami dyfrakcyjnymi (a więc również odległość między rzędami atomów w strukturze kobaltu) nie ulega znaczącym zmianom w kierunku W[001] aż do pokrycia 25 ML Co. Stała sieci Co(0001) wyznaczona w tym kierunku osiąga średnią wartość $2,46 (\pm 0,08) \text{ \AA}$. Ten dystans jest nieznacznie mniejszy od wartości literaturowej dla objętościowego kryształu Co ($2,507 \text{ \AA}$). Biorąc pod uwagę niepewność pomiarową można przyjąć, że stała sieci ultracienkiej warstwy kobaltu odpowiada stałej sieci trójwymiarowego Co.

W przeciwieństwie do tych wyników, zmiana odległości między plamkami dyfrakcyjnymi Co wraz z rosnącą grubością warstwy jest wyraźnie widoczna w kierunku W[1-10] (rys. 4.13b). Położenia plamek dyfrakcyjnych 1 ML Co są tożsame z miejscami występowania plamek W(110), co świadczy o wyraźnym wpływie podłoża na wzrost epitaksjalny kobaltu. W związku z tym odległość między atomami Co wzdłuż kierunku W[1-10] wynosi $4,47 (\pm 0,08) \text{ \AA}$, tak samo jak w W(110). Duży wpływ oddziaływania z podłożem maleje wraz z rosnącą liczbą osadzanych warstw Co. W konsekwencji stała sieci Co w tym kierunku dąży do wartości właściwej dla objętościowego kobaltu ($4,342 \text{ \AA}$).



Rys. 4.14 Zależność stałych sieci Co oraz osadzonego na nim α -Sb od grubości warstwy kobaltu w kierunkach W[001] ($\parallel$ Co[11-20]) (a) i W[1-10] ($\parallel$ Co[-1100]) (b).

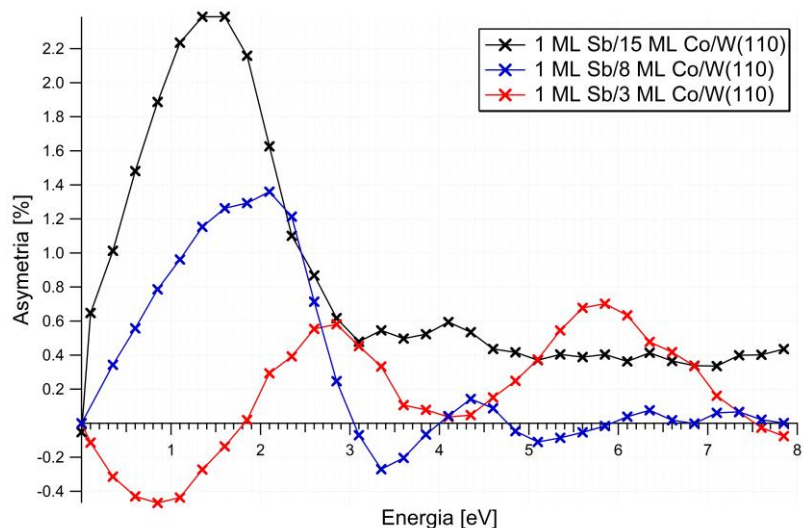
W kolejnej serii eksperymentów osadzono warstwę α -antymonenu na heterostrukturach Co/W(110) o różnej grubości kobaltu (w zakresie 2-25 ML). Niezależnie od liczby warstw Co, na powierzchni otrzymywano fazę α -antymonenu. Zmianie ulegały jedynie parametry sieci krystalograficznej tego materiału. Wyniki pomiarów stałej sieci α -antymonenu w zależności od grubości kobaltu zaznaczono czerwonymi kropkami na rys. 4.14.

W kierunku W[001] odległości między atomami Sb można uznać za stałe, niezależnie od grubości Co (4.14a). Odległości zawierają się w zakresie 4,34 Å - 4,38 Å, co znajduje się w granicach niepewności pomiarowej ($\pm 0,08$ Å). Średnia wartość stałej sieci w kierunku W[001] dla antymonenu wynosi 4,36 ($\pm 0,08$) Å.

W kierunku W[1-10] antymonen dopasowuje się do sieci krystalograficznej kobaltu. Stała sieci α -Sb w tym kierunku zmienia się od 4,47 Å do 4,37 Å (o 2,2 %) wraz z rosnącą grubością warstwy Co. Linia dopasowania do punktów pomiarowych pokazuje, że największe zmiany odległości między atomami występują dla cienkich warstw kobaltu (od 2 ML do 10 ML) ogólnie przyjmując zależność $1/d_{Co}$ (gdzie d_{Co} oznacza grubość Co).

Wyżej przedstawione wyniki nie zawierają danych otrzymanych dla heterostruktury Sb/1 ML Co/W(110). Przy próbie przeprowadzenia takiego eksperymentu nie zaobserwowano pojawienia się plamek dyfrakcyjnych pochodzących od struktury antymonenu. Jednocześnie zauważono stopniowy zanik intensywności plamek dyfrakcyjnych pochodzących od Co. Wskazuje to na tworzenie amorficznej warstwy.

Zwiększanie grubości kobaltu w zakresie od 2 ML do 20 ML umożliwia nie tylko kontrolę parametrów sieci krystalograficznej antymonenu, ale również sterowanie magnetyzacją otrzymanej heterostruktury. Jest to naturalna właściwość ferromagnetyków, zgodnie z którą zwiększanie ich grubości powoduje wzrost wartości magnetyzacji w początkowej fazie wzrostu epitaksjalnego.



Rys. 4.15 Zależność parametru asymetrii od energii elektronów sporządzona dla trzech heterostruktur Sb/Co/W(110) o różnej grubości warstwy kobaltowej.

Na rys. 4.15 przedstawiono krzywe $A(E)$ zmierzone dla heterostruktur Sb/Co/W(110) o różnej grubości warstwy kobaltowej. Zgodnie z oczekiwaniami, wraz z rosnącą grubością warstwy ferromagnetyka wzrasta parametr asymetrii, a zmniejszeniu ulega wpływ kwantowego efektu rozmiarowego. W efekcie widoczny jest zanik oscylacji asymetrii wraz z energią elektronów. Możliwość sterowania wartością magnetyzacji poprzez zmianę grubości warstwy ferromagnetyka może okazać się znacząca podczas projektowania urządzeń wykorzystujących heterostrukturę Sb/Co/W(110).

5. Heterostruktura β -Sb/Si(111)-(6x6)Au

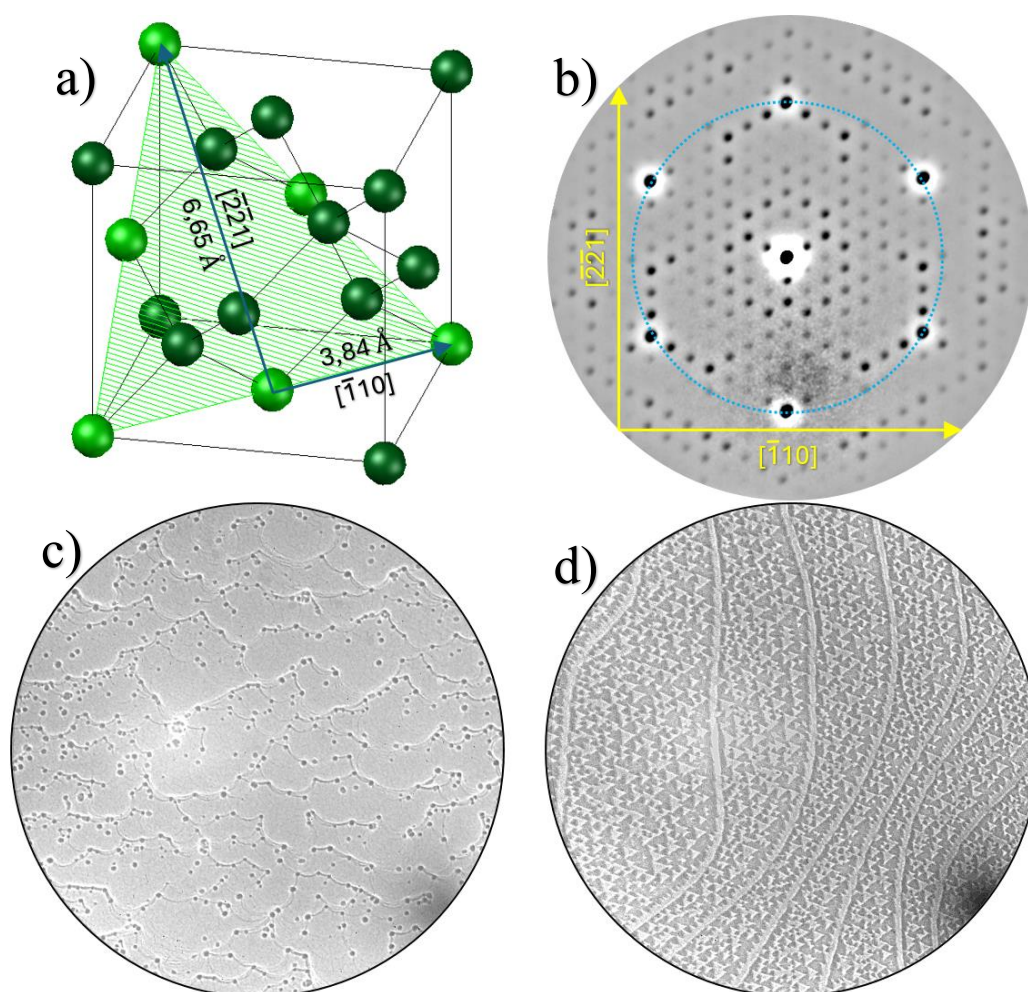
Krystaliczny krzem jest podstawą obecnej elektroniki. Osadzenie na nim warstwy antymonenu może umożliwić szybszą implementację tego materiału 2D do urządzeń codziennego użytku. Heterostruktura złożona z antymonenu oraz krzemu może mieć szczególne znaczenie w technologii fotowoltaicznej. Krystaliczny krzem jest półprzewodnikiem szeroko stosowanym w tej dziedzinie w postaci ogniw słonecznych. Z kolei przewiduje się, że antymonen może działać jako skuteczna warstwa transportowa nośników ładunku elektrycznego. Udowodniono, że wykorzystanie antymonenu w tej roli zwiększa wydajność ogniw słonecznych wykonanych z perowskitu o 20% [81] lub 30% [7], w zależności od wykonania urządzenia. Wytworzenie heterostruktury β -Sb/Si(111)-(6x6)Au może pozwolić na zbadanie wpływu antymonenu na wydajność ogniw słonecznych wykonanych z krystalicznego krzemu.

Innym zastosowaniem takiego złącza może być realizacja lateralnego tranzystora TFET (*Tunneling Field Effect Transistor*) zaproponowanego w pracy [126]. Autor stworzył model złącza złożonego z półprzewodnikowej monowarstwy antymonenu umieszczonej między dwoma metalicznymi, wielowarstwowymi elementami z Sb. Tak skonstruowany tranzystor wykazywał wysoki przepływ prądu tunelowania, szybkie przełączanie (*on/off ratio*) oraz niskie zużycie energii. Model do dziś nie został zrealizowany eksperymentalnie, ze względu na trudność w kontroli grubości antymonenu z dokładnością do pojedynczych warstw atomowych.

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań nad syntezą oraz charakterystyką antymonenu na podłożu krzemowym z funkcjonalizowaną powierzchnią Si(111)-(6x6)Au. W pierwszej części rozdziału (5.1. Podłoże Si(111)) opisano monokryształ krzemu pełniący rolę podłoża. Przedstawiono proces oczyszczania oraz scharakteryzowano morfologię i strukturę krystalograficzną jego czystej powierzchni. W kolejnym podrozdziale (5.2. Rekonstrukcja Si(111)-(6x6)Au) opisano proces wytwarzania rekonstrukcji powierzchni Si(111) z użyciem warstwy złota. Tworzenie Si(111)-(6x6)Au przedstawiono zarówno z punktu widzenia struktury krystalograficznej (LEED), jak i zmian zachodzących w morfologii (LEEM). W następnym podrozdziale (5.3. Monowarstwa β -Sb na Si(111)-(6x6)Au) opisano proces wzrostu epitaksjalnego antymonenu na przygotowanym podłożu. W tym miejscu przedstawiono obrazy rzeczywiste powierzchni na poszczególnych etapach syntezy. Zamieszczono również obrazy dyfrakcyjne oraz ich analizę umożliwiającą opis struktury krystalograficznej otrzymanego materiału 2D. Następnie, w części dotyczącej struktury elektronowej przedstawiono mapy ARPES oraz model DFT pozwalające na scharakteryzowanie przebiegu pasm elektronowych w antymonenie na Si(111)-(6x6)Au. Podrozdział zawiera również opis próby domieszkowania tego materiału atomami metali przejściowych celem wzbudzenia ferromagnetyzmu. Ostatni podrozdział (5.4. Wielowarstwowy β -Sb na Si(111)-(6x6)Au) został poświęcony wielowarstwowemu antymoneniowi na podłożu Si(111)-(6x6)Au. Rozpoczyna go opis struktury krystalograficznej

na podstawie obrazów LEED. Następnie, na podstawie wyników otrzymanych technikami LEEM, STM oraz TEM scharakteryzowano morfologię tego materiału. W końcowej części podrozdziału zamieszczono informacje o wpływie temperatury na syntezę antymonenu na podłożu Si(111)-(6x6)Au.

5.1. Podłoże Si(111)



Rys. 5.1 a) Schemat komórki elementarnej Si z zaznaczoną płaszczyzną (111). Jaśniejszym kolorem oznaczono atomy należące do płaszczyzny (111); b) obraz LEED Si(111)-(7x7). Plamki należące do Si(111)-(1x1) leżą na niebieskim, przerywanym okręgu. Pozostałe plamki należą do rekonstrukcji Si(111)-(7x7). $E = 46,6$ eV; c) obraz LEEM powierzchni Si(111) z zanieczyszczeniami SiC. $FoV = 10 \mu\text{m}$, $E = 0,2$ eV; d) obraz LEEM czystej powierzchni Si(111)-(7x7). $FoV = 10 \mu\text{m}$, $E = 0,2$ eV.

Monokryształ Si(111) pełniący rolę podłoża posiada grubość 0,5 mm i rozmiar 1 cm x 1 cm. Krzem posiada strukturę krystalograficzną typu diamentu (rys. 5.1a), w której płaszczyzna (111) ma trzykrotną oś symetrii. Powierzchnię Si(111) oczyszcza się przez szybkie wygrzewanie do 1500 K celem desorpcji węgla krzemu. Czysta powierzchnia

krzemu wykazuje rekonstrukcję $\text{Si}(111)\text{-(}7\times7\text{)}$ (rys. 5.1b). Jej obecność jest ściśle związana z przejściem fazowym występującym po wygrzewaniu, podczas powolnego chłodzenia do temperatury 1140 K [127]. Podczas czyszczenia powierzchni niezwykle przydatne okazuje się skonfrontowanie obrazów LEED z obrazami LEEM. Często zdarza się, że mimo wyraźnych plamek dyfrakcyjnych pochodzących od rekonstrukcji $\text{Si}(111)\text{-(}7\times7\text{)}$ na powierzchni wciąż znajduje się bardzo dużo zanieczyszczeń widocznych na obrazach rzeczywistych (rys. 5.1c). Powodem tego może być ich wypukły kształt prowadzący do rozpraszania wiązki elektronów, wysoka absorpcja elektronów lub zbyt mała koncentracja skutkująca małym wkładem do dyfrakcji. W efekcie sygnał pochodzący od zanieczyszczeń jest widoczny jako ciemne obszary na obrazie LEEM, natomiast w trybie LEED zauważalne są jedynie plamki dyfrakcyjne pochodzące z obszarów między zanieczyszczeniami. Z tego względu, mimo wyraźnego obrazu dyfrakcyjnego $\text{Si}(111)\text{-(}7\times7\text{)}$ czyszczenie powierzchni powinno być kontynuowane aż do uzyskania czystej powierzchni widocznej na obrazach rzeczywistych. Morfologia $\text{Si}(111)\text{-(}7\times7\text{)}$ wykazuje charakterystyczne trójkątne domeny (rys. 5.1d).

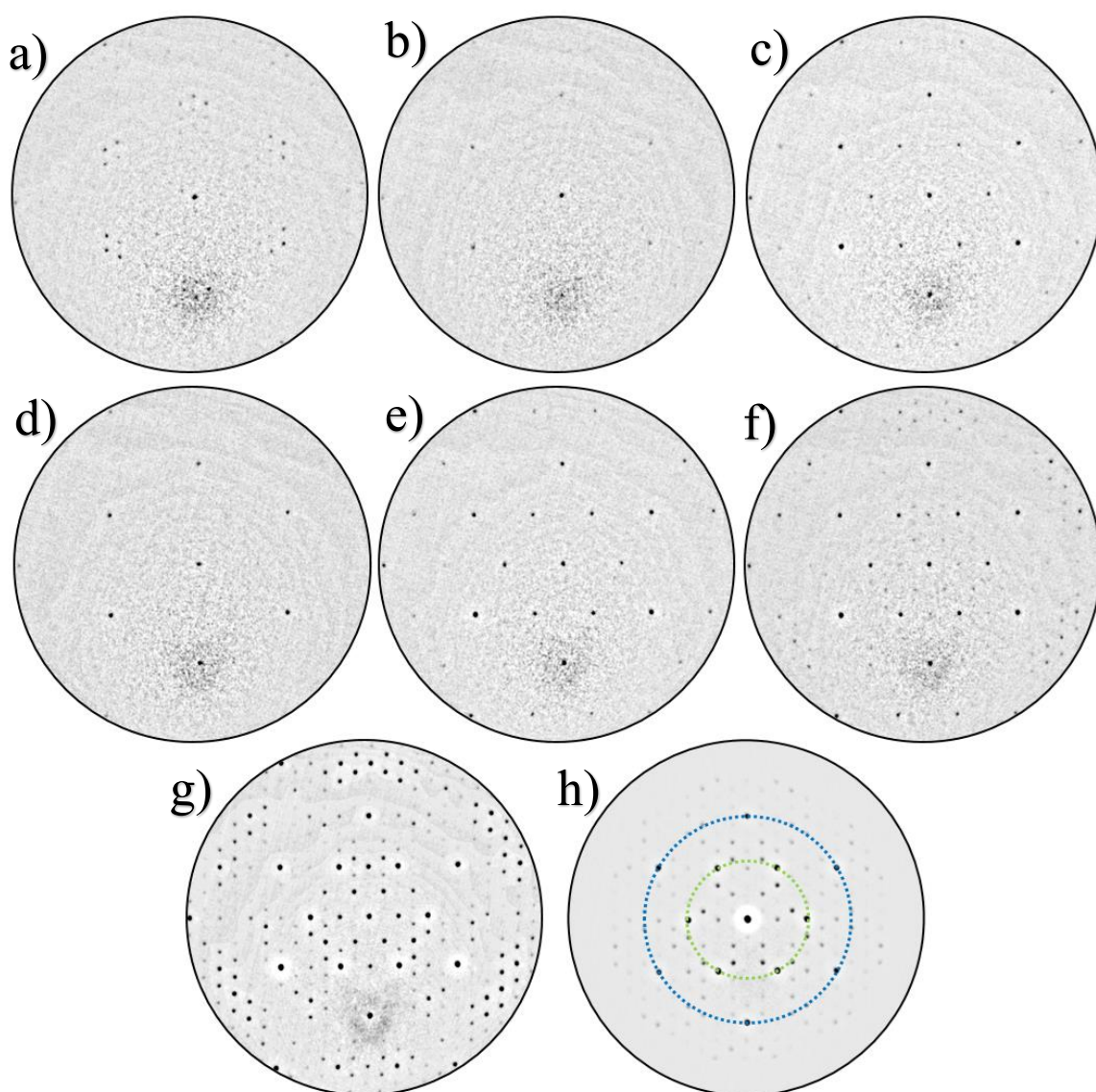
Oczyszczona powierzchnia $\text{Si}(111)\text{-(}7\times7\text{)}$ nie jest odpowiednia dla wzrostu epitaksjalnego antymonenu. Podczas osadzania Sb w temperaturze pokojowej w modzie LEED widoczny jest jedynie stopniowy spadek natężenia plamek dyfrakcyjnych reprezentujących podłoże krzemowe. Towarzyszy temu wzrost tła pochodzącego od nieelastycznie rozpraszanych elektronów. Wskazuje to na tworzenie struktury amorficznej zawierającej Sb. W tej sytuacji niemożliwe jest otrzymanie ciągłej, pojedynczej warstwy antymonenu. W celu otrzymania tego materiału 2D konieczna jest modyfikacja powierzchni krzemu.

5.2. Rekonstrukcja $\text{Si}(111)\text{-(}6\times6\text{)Au}$

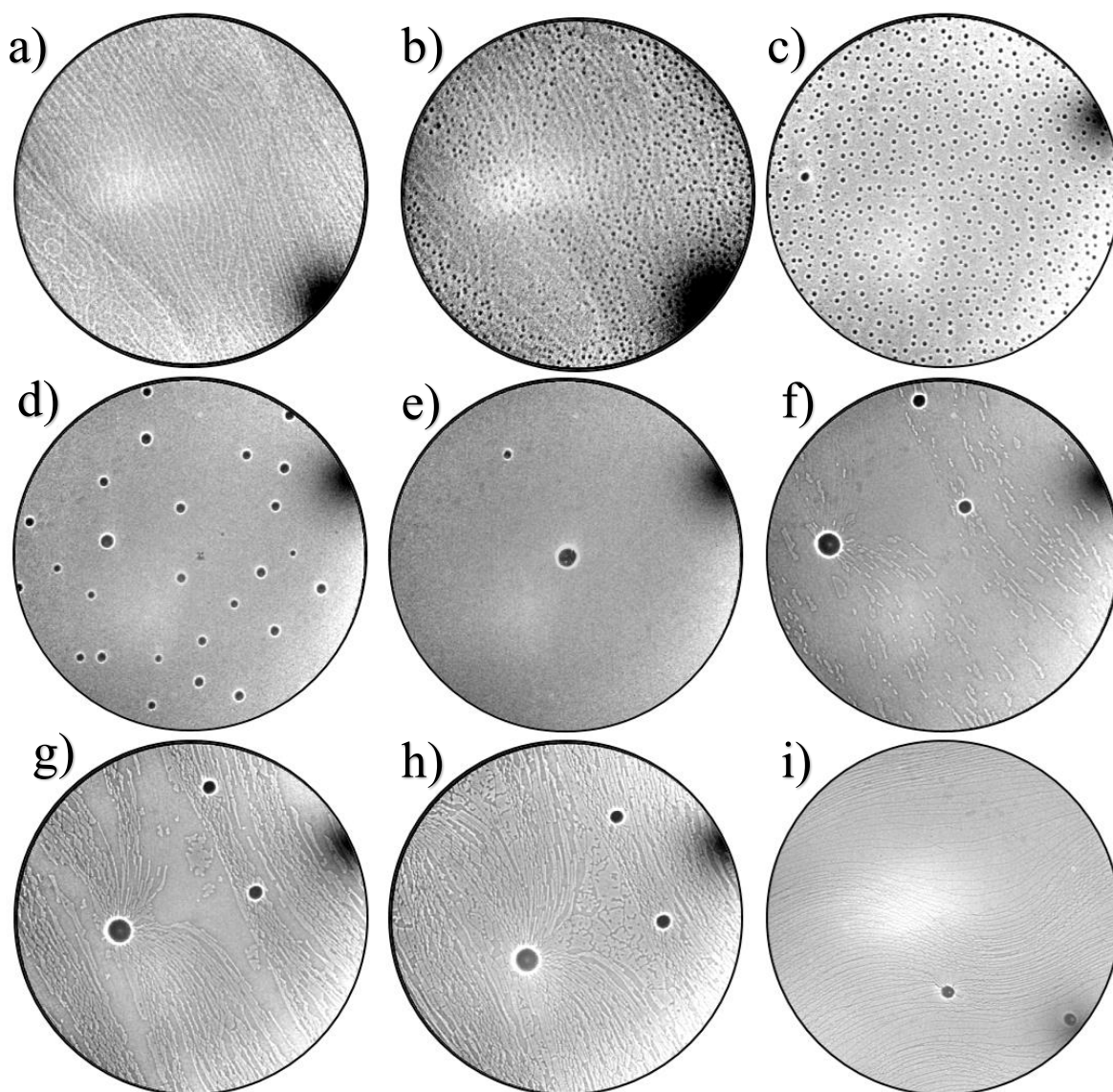
W celu otrzymania krystalograficznie uporządkowanej warstwy Sb czystą powierzchnię krzemu zmodyfikowano poprzez wytworzenie rekonstrukcji $\text{Si}(111)\text{-(}6\times6\text{)Au}$. Osadzenie warstwy złota i wygrzewanie podłoża $\text{Si}(111)$ może prowadzić do utworzenia wielu rekonstrukcji powierzchni krzemu, zależnie od pokrycia oraz temperatury grzania [128, 129]. Jedną z nich jest rekonstrukcja $\text{Si}(111)\text{-(}6\times6\text{)Au}$ [130, 131] powstająca poprzez: i) osadzenie 1,2 ML Au na $\text{Si}(111)\text{-(}7\times7\text{)}$; ii) wygrzewanie do 1000 K oraz iii) powolne chłodzenie w temperaturze przejścia fazowego (680-600 K).

Depozycję 1,2 ML Au na $\text{Si}(111)\text{-(}7\times7\text{)}$ przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Osadzona warstwa złota powoduje spadek intensywności plamek dyfrakcyjnych pochodzących od $\text{Si}(111)\text{-(}7\times7\text{)}$ (rys. 5.2a). Wskazuje to na amorficzny charakter utworzonej warstwy Au. Wygrzewanie do temperatury 1000 K powoduje trzy przejścia fazowe: i) przejście do struktury $\text{Si}(111)\text{-(}1\times1\text{)}$ w ok. 425 K (rys. 5.2b); ii) utworzenie rekonstrukcji $\text{Si}(111)\text{-(}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{)Au}$ w ok. 595 K (rys. 5.2c) oraz iii) powrót do struktury $\text{Si}(111)\text{-(}1\times1\text{)}$ w 925 K (rys. 5.2c). Podczas chłodzenia ponownie pojawia się rekonstrukcja $\text{Si}(111)\text{-(}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{)Au}$, wskazując na odwracalność powyższych przejść fazowych. W temperaturze ok. 680 K następuje początek

tworzenia rekonstrukcji Si(111)-(6x6)Au (rys. 5.2d). W tym momencie szczególnie ważne jest powolne tempo chłodzenia umożliwiające samoorganizację atomów należących do nadstruktury. Wzmacnianie intensywności plamek dyfrakcyjnych następuje do temperatury ok. 600 K (rys. 5.2e-g). Ostateczny obraz dyfrakcyjny składa się z trzech struktur: Si(111)-(1x1) (plamki leżące na niebieskim okręgu na rys. 5.2h), Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)Au (plamki leżące na zielonym okręgu na rys. 5.2h) oraz Si(111)-(6x6)Au (pozostałe plamki na rys. 5.2h). Ostatnia z wymienionych jest ściśle powiązana z rekonstrukcją Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)Au i nie może zostać uformowana bez jej obecności [130]. Wzór dyfrakcyjny Si(111)-(6x6)Au wykazuje cechy opisywane w literaturze: i) wysoka intensywność plamek pochodzących od Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)Au; ii) wysoka intensywność plamek Si(111)-(6x6)Au wokół pochodzących od Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)Au [131].



Rys. 5.2 Obrazy LEED 1,2 ML Au na powierzchni Si(111)-(7x7) wykonane w trakcie wygrzewania: 295 K (a); 425 K (b); 595 K (c); 925 K (d); oraz chłodzenia: 680 K (e); 635 K (f); 595 K (g); 335 K (h). $E = 46,6$ eV (a-g); 28,6 eV (h).



Rys. 5.3 Obrazy LEEM 1,2 ML Au/Si(111)-(7x7) wykonane w trakcie wygrzewania: 295 K (a); 575 K (b); 690 K (c); 840 K (d); 925 K (e), oraz chłodzenia: 650 K (f); 635 K (g); 625 K (h); 295 K (i). $FoV = 10 \mu\text{m}$ (a-i), $E = 0,2 \text{ eV}$ (a-h); 1 eV (i).

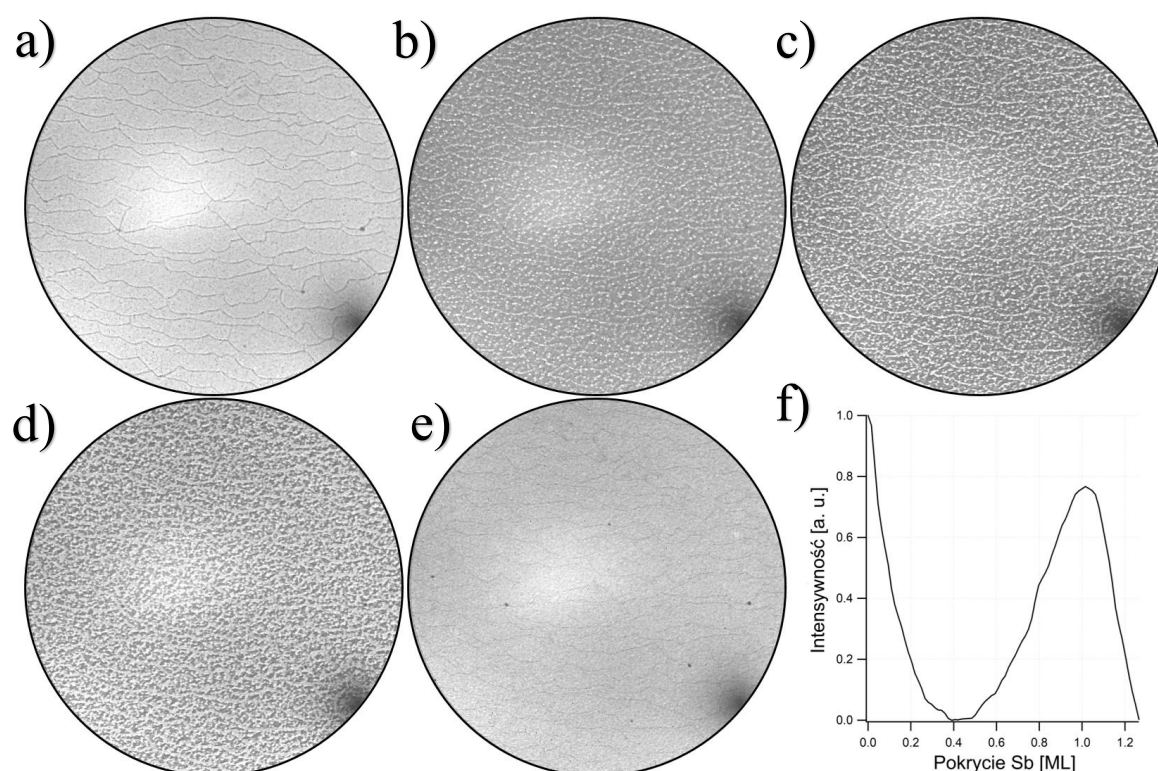
Wskutek osadzenia 1,2 ML Au, na obrazach rzeczywistych zauważalny jest spadek rozdzielczości oraz kontrastu między trójkątnymi domenami Si(111)-(7x7) (rys. 5.3a). W modzie LEEM przejścia fazowe występujące podczas wygrzewania 1,2 ML Au/Si(111)-(7x7) są niezauważalne. Zauważalne jest natomiast topnienie złota przy około 575 K. W tej temperaturze warstwa Au zaczyna tworzyć sferyczne klastry przypominające krople (rys. 5.3b). Ich trójwymiarowy kształt może zostać rozpoznany poprzez punktowe rozproszenie wsteczne wiązki elektronów na wierzchołku sfery. Drugą charakterystyczną cechą jest wzmocnienie natężenia na obwodzie sfery spowodowane zaginaniem toru ruchu elektronów przez potencjał trójwymiarowego obiektu.

W trakcie wygrzewania krople Au dysocjują na powierzchni krzemu oraz dyfundują do sąsiednich klastrow o większych rozmiarach powodując ich wzrost (rys. 5.3c-e). Proces ten jest określany w chemii koloidów jako dojrzewanie Ostwalda. Największe z kropli pozostają obecne na powierzchni aż do końca wygrzewania (1000 K). Prawdopodobnie są stabilizowane przez defekty, takie jak pozostałości SiC.

Tworzenie rekonstrukcji Si(111)-(6x6)Au, obserwowane w trybie LEEM przypomina wzrost warstwy lateralnej. W temperaturze 680 K dochodzi do pojawienia się obszarów o innym natężeniu odbitych elektronów, głównie w otoczeniu stopni atomowych krzemu (rys. 5.3f-h). Nieliczne z nich tworzą się na tarasach. Następuje to przeważnie w późniejszym etapie tworzenia rekonstrukcji. Finalnie Si(111)-(6x6)Au pokrywa szczelnie całą powierzchnię krzemu (rys. 5.3i.).

5.3. Monowarstwa β -Sb na Si(111)-(6x6)Au

5.3.1. Morfologia



Rys. 5.4 (a-e) Obrazy LEEM wykonane w trakcie osadzania Sb na powierzchni Si(111)-(6x6)Au: **a)** 0 ML Sb; **b)** 0,25 ML Sb; **c)** 0,5 ML Sb; **d)** 0,75 ML Sb; **e)** 1 ML Sb. $FoV = 5 \mu\text{m}$, $E = 0,7 \text{ eV}$; **f)** Zależność natężenia obrazu LEEM od pokrycia Sb.

Osadzanie Sb na powierzchni Si(111)-(6x6)Au zostało przeprowadzone w temperaturze pokojowej. Rys. 5.4a przedstawia powierzchnię podłoża. Linie widoczne na obrazie

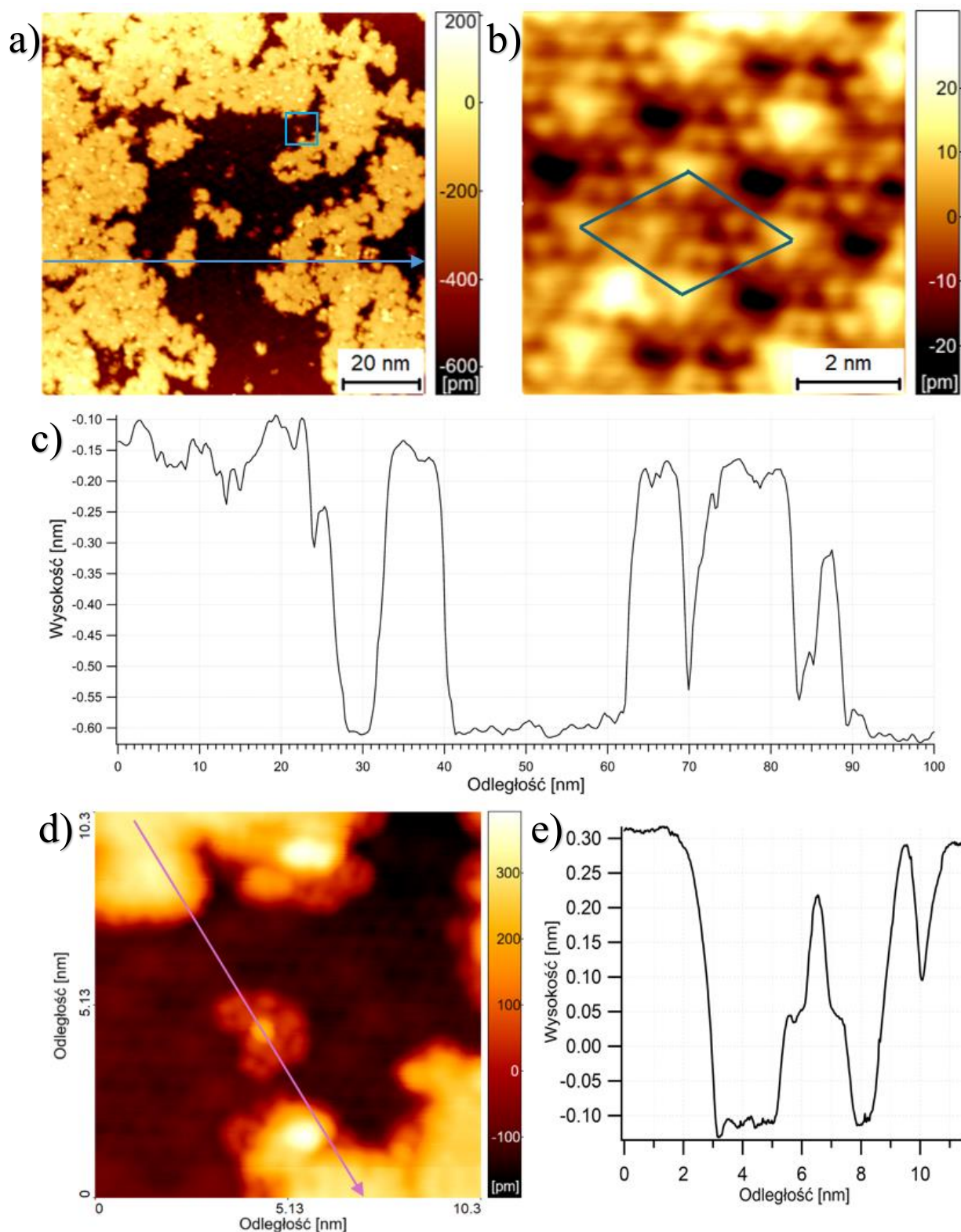
reprezentują granice między domenami nadstruktury (6x6), których miejsce występowania jest w części tożsame z lokalizacją stopni atomowych krzemu. Są one preferowane przez Sb podczas osadzania (rys. 5.4b-d). Tworzące się wyspy w momencie połączenia posiadają rozmiary kilku, kilkudziesięciu nanometrów. Przy pokryciu równym 1 ML Sb dochodzi do utworzenia pełnej warstwy (rys. 5.4e). Potwierdza to pomiar intensywności obrazu wykonany podczas osadzania Sb (rys. 5.4f). Zmierzona krzywa wykazuje maksimum przy pokryciu równym 1 ML Sb. Ten punkt odpowiada pełnej, pojedynczej warstwie antymonenu.

Mały rozmiar wysp uniemożliwia precyzyjne określenie ich morfologii podczas obrazowania techniką LEEM. W celu jej opisu heterostrukturę Sb/Si(111)-(6x6)Au wytworzono i zobrazowano z użyciem mikroskopu STM.

Proces syntezy Sb/Si(111)-(6x6)Au został wykonany *in situ*, zgodnie z eksperymentem przeprowadzonym w urządzeniu SPLEEM. Obrazowanie zostało wykonane w temperaturze ciekłego azotu (77,4 K). Obraz STM (rys. 5.5a) powierzchni 0,5 ML Sb/Si(111)-(6x6)Au ujawnia nieregularny kształt wysp Sb (jasne obszary). W przypadku antymonenu rozdzielczość atomowa okazała się niemożliwa do uzyskania w temperaturze ciekłego azotu. Na pierwszej warstwie Sb znajdują się dodatkowe klastry atomów zlokalizowane na wysokości drugiej warstwy (najjaśniejsze punkty). Podobną budowę antymonenu o grubości pojedynczej warstwy atomowej uzyskano i opisano w pracy [4]. Autorzy wytworzyli ten materiał poprzez wzrost epitaksjalny na syntetycznej micy.

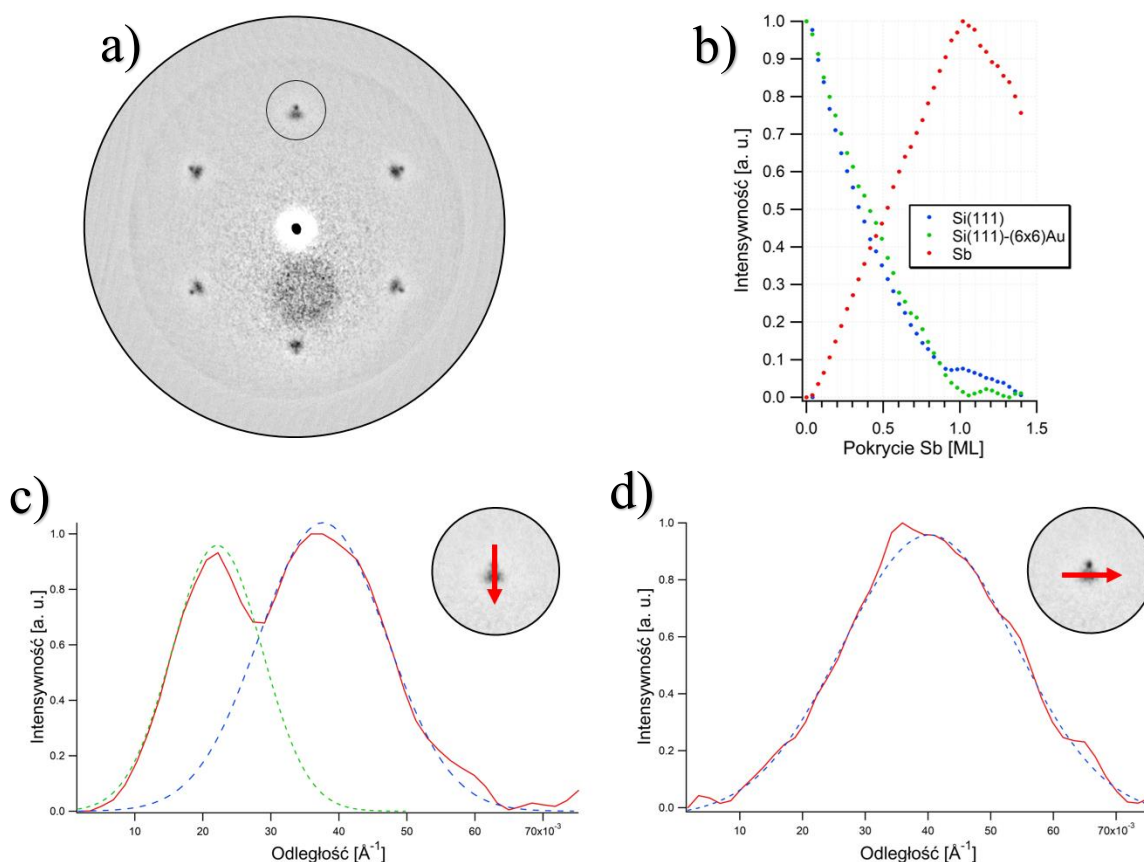
Obrazy STM wykonane między wyspami antymonenu przedstawiają podłoże Si(111)-(6x6)Au. Komórka elementarna rekonstrukcji została oznaczona kolorem niebieskim na rys. 5.5b. Długość boków komórki wyznaczona z obrazu wynosi 22,95 Å ($\pm 1,1$ Å). Ta wartość jest zgodna z sześciokrotnością dystansu między atomami w kierunku Si[-110] (23,04 Å). Profil wysokości (rys. 5.5c) wykonany wzdłuż linii zaznaczonej na rys. 5.5a wskazuje, że odległość między powierzchnią antymonenu a podłożem wynosi średnio 4,4 Å. Jest to wartość wyższa, niż opisywana w literaturze dla przypadków pojedynczych warstw Sb na innych podłożach: przykładowo 2,8 Å na PdTe₂ [3], 2,66 Å na Ge(111) [12], 4,1 Å na Cu(111) [52]. Profil wysokości ujawnia chropowatość warstwy w skali atomowej.

Na obrazie stanowiącym powiększenie obszaru zaznaczonego na rys. 5.5a niebieskim kwadratem zauważyć można obecność warstwy znajdującej się na pośrednim poziomie: między podłożem, a powierzchnią antymonenu (rys. 5.5d). Jej wysokość wynosi średnio 1,75 Å (rys. 5.5e). Zauważalne jest, że ta warstwa występuje głównie na krawędziach antymonenu, aczkolwiek drobne wyspy widoczne są również jako niezależne obiekty na podłożu Si(111)-(6x6)Au. Pośrednia wysokość sugeruje, że może to być połowa warstwy Sb, podobnie jak w przypadku opisywanym w [16]. Małe rozmiary wysp oraz brak rozdzielczości atomowej uniemożliwiają bardziej szczegółowe określenie jej pochodzenia oraz struktury krystalograficznej.



Rys. 5.5 **a)** Obraz STM 0,5 ML Sb/Si(111)-(6x6)Au. $I = 50$ pA, $V = 2,0$ V; **b)** fragment obrazu **(a)** z zaznaczoną komórką elementarną Si(111)-(6x6)Au. $I = 50$ pA, $V = 2,0$ V; **c)** profil wysokości zarejestrowany wzdłuż niebieskiej linii na obrazie **(a)**; **d)** obraz STM ze zbliżeniem na warstwę pośrednią Sb/Si(111)-(6x6)Au. $I = 50$ pA, $V = 2,0$ V; **e)** profil wysokości zarejestrowany wzdłuż różowej linii na obrazie **(d)**.

5.3.2. Struktura krystalograficzna



Rys. 5.6 **a)** Obraz LEED 1 ML Sb/Si(111)-(6x6)Au. $E = 28,6$ eV; **b)** zależność intensywności poszczególnych plamek dyfrakcyjnych od pokrycia Sb; **c-d)** profile intensywności sporządzone dla plamek dyfrakcyjnych zaznaczonych na rysunku **(a)** w dwóch, prostopadłych kierunkach wskazanych na powiększonych obrazach. Kolorem zielonym oznaczono dopasowanie krzywej Gaussa dla plamki Si(111), a kolorem niebieskim dla plamki Sb.

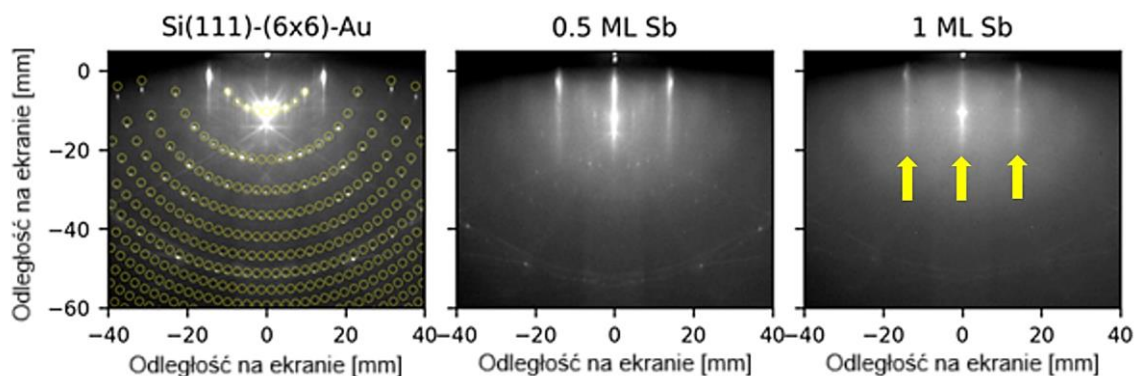
Przeprowadzenie osadzania Sb na podłożu Si(111)-(6x6)Au w trybie LEED umożliwiło scharakteryzowanie struktury krystalograficznej otrzymanego materiału. Już na początku syntezy zauważalne jest pojawienie się dodatkowych plamek tuż przy plamkach dyfrakcyjnych pochodzących od Si(111)-(1x1). Aż do pokrycia równego 1 ML Sb niestandardowy, wydłużony kształt nowych plamek pozostaje zachowany (rys. 5.6a). Heksagonalna symetria wzoru dyfrakcyjnego wskazuje na fazę β antymonenu. Również stała sieci wyznaczona dla struktury plastra miodu, o wartości $4,08 (\pm 0,08) \text{ \AA}$ potwierdza, że uzyskano β -Sb. Ten rezultat jest zgodny z wynikami teoretycznych obliczeń wykonanymi dla pojedynczej warstwy tego materiału [132, 133]. Zauważalny jest brak rotacji struktury β -antymonenu względem podłoża Si(111)-(6x6)Au: kierunek zygzakowy Sb jest równoległy do kierunku Si[-110].

Rys. 5.6b przedstawia zmiany natężenia plamek dyfrakcyjnych pochodzących od Si(111)-(1x1), Si(111)-(6x6)Au i β -antymonenu wraz z pokryciem Sb. Od samego początku

depozycji następuje stopniowy spadek intensywności plamek podłoża, przy jednoczesnym wzroście natężenia plamki antymonenu. Proces ten trwa aż do pokrycia 1 ML Sb, w którym następuje zmiana nachylenia krzywych świadcząca o utworzeniu pełnej, pojedynczej warstwy antymonenu.

Kierunek wydłużenia plamek β -antymonenu (prostopadły do kierunku między plamką Sb, a plamką (00)) wskazuje na niewielką rotację krystalitów Sb. Aby przeanalizować pochodzenie tego nietypowego kształtu, szerokość wierzchołków natężenia w połowie ich wysokości (FWHM – *Full Width at Half Maximum*) została wyznaczona dla dwóch prostopadłych kierunków. Wartość FWHM wyznaczona w kierunku równoległym do linii łączącej plamkę Sb z plamką (00) (rys. 5.6c) wynosi $2,35 \cdot 10^{-2} (\pm 0,17 \cdot 10^{-2}) \text{ \AA}^{-1}$ i jest większa o 51,6% od FWHM plamki Si(111)-(1x1) ($1,55 \cdot 10^{-2} (\pm 0,17 \cdot 10^{-2}) \text{ \AA}^{-1}$). Zakładając, że Si(111) stanowi idealny monokryształ, a poszerzenie należące do niego plamki dyfrakcyjnej jest spowodowane jedynie efektami aparaturowymi, oszacowano rozmiar krystalitów Sb wynoszący $5,7 (\pm 0,3) \text{ nm}$. Parametr FWHM plamki Sb wyznaczony w kierunku prostopadłym (rys. 5.6d) osiąga wartość $3,16 \cdot 10^{-2} (\pm 0,17 \cdot 10^{-2}) \text{ \AA}^{-1}$. Szerokość kątową względem plamki (00) zmierzona na podstawie tego wyniku wynosi $6 (\pm 1)^\circ$. Pozwala to przypuszczać, że utworzone krystality są obrócone względem kierunku Si[-2-21] o $\pm 3^\circ$.

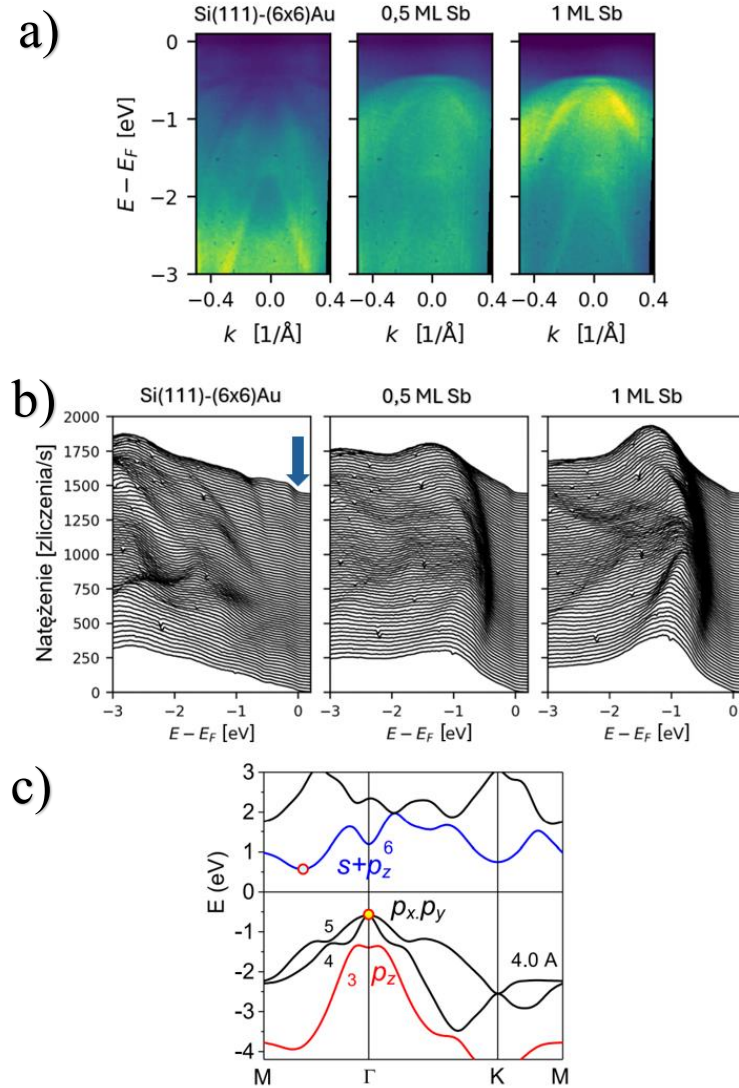
5.3.3. Struktura elektronowa



Rys. 5.7 Obrazy RHEED otrzymane dla podłoża Si(111)-(6x6)Au oraz heterostruktur 0,5 ML Sb/Si(111)-(6x6)Au i 1 ML Sb/Si(111)-(6x6)Au. Obrazy zostały wykonane wzdłuż kierunku Si[-2-21]. Żółtymi kółkami na obrazie po lewej stronie zaznaczono plamki dyfrakcyjne Si(111)-(6x6)Au, których pozycja została obliczona z użyciem oprogramowania xRHEED [110]. Na obrazie po prawej stronie żółtymi strzałkami oznaczono pozycje prążków dyfrakcyjnych β -Sb.

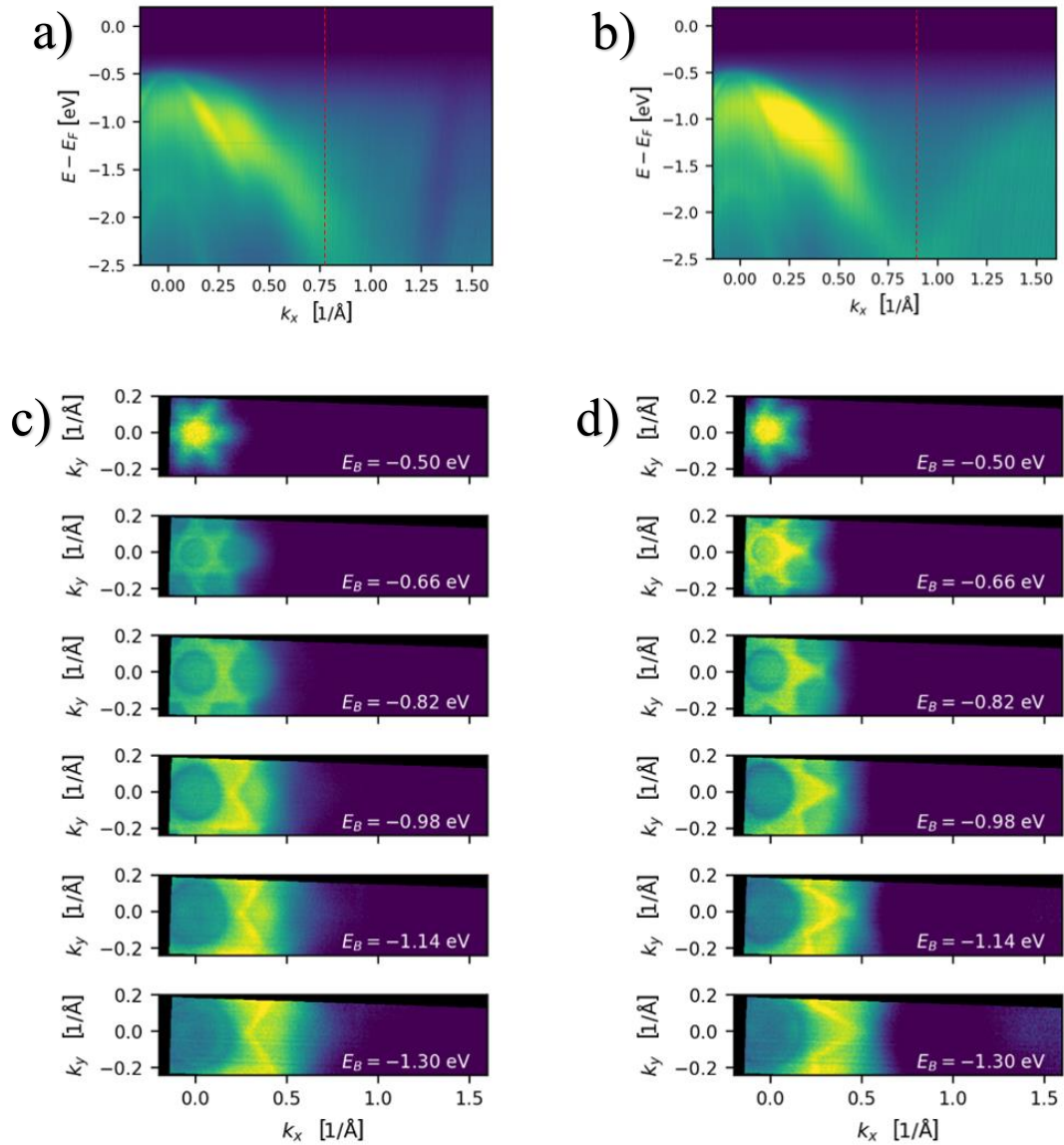
Swobodna pojedyncza warstwa antymonenu powinna wykazywać właściwości półprzewodnikowe [1], ale obecność podłoża może zmodyfikować przebieg pasm elektronowych. Aby scharakteryzować strukturę elektronową pojedynczej warstwy β -antymonenu na powierzchni Si(111)-(6x6)Au przeprowadzono syntezę tej heterostruktury *in situ* w aparaturze ARPES. Wzrost warstwy oraz jej strukturę krystalograficzną kontrolowano

z użyciem techniki RHEED. Na obrazach dyfrakcyjnych można zaobserwować zmiany zachodzące na powierzchni Si(111)-(6x6)Au w czasie tworzenia struktury Sb: spadek natężenia plamek dyfrakcyjnych Si(111)-(6x6)Au (rys. 5.7a-b) oraz pojawienie się nowych prążków, należących do antymonenu (rys. 5.7c). Stała sieci wyznaczona dla struktury plastra miodu β -antymonenu wyniosła $4,01 (\pm 0,10) \text{ \AA}$.



Rys. 5.8 a) Struktura elektronowa dla czystego Si(111)-(6x6)Au oraz z pokryciem 0,5 ML i 1 ML Sb. Mapy intensywności zostały zebrane wzdłuż kierunku $K-\Gamma-K$ strefy Brillouina. W celu wizualizacji zastosowano filtr górnoprzepustowy; **b)** Krzywe natężenia emitowanych fotoelektronów w zależności od energii wiązania (dane surowe, przesunięte w osi y) zarejestrowane w zakresie kąta emisji od -13° do $+13^\circ$ wzdłuż kierunku krystalograficznego $K-\Gamma-K$ dla powierzchni Si(111)-(6x6)-Au oraz przy pokryciu 0,5 ML Sb i 1,0 ML Sb. Skala zliczeń jest jednakowa dla trzech paneli; **c)** struktura elektronowa obliczona teoretycznie dla swobodnej, pojedynczej warstwy β -antymonenu [134].

Mapy ARPES zostały sporządzone na różnych etapach osadzania Sb (rys. 5.8a). W celu lepszego zobrazowania zmian zachodzących w strukturze elektronowej, przedstawiono również zależność liczby zliczeń od energii wiązania (rys. 5.8b). Na mapie ARPES wykonanej dla czystego podłoża widoczne jest wyraźne pasmo z wierzchołkiem w punkcie Γ około 1,5 eV poniżej poziomu Fermiego. Jest to pasmo związane z krzemem. Pozostałe pasma pochodzą od rekonstrukcji Si(111)-(6x6)Au. Wykazują one właściwości metaliczne związane z obecnością pasm przecinających poziom energii Fermiego (zaznaczone niebieską strzałką na rys. 5.8b).

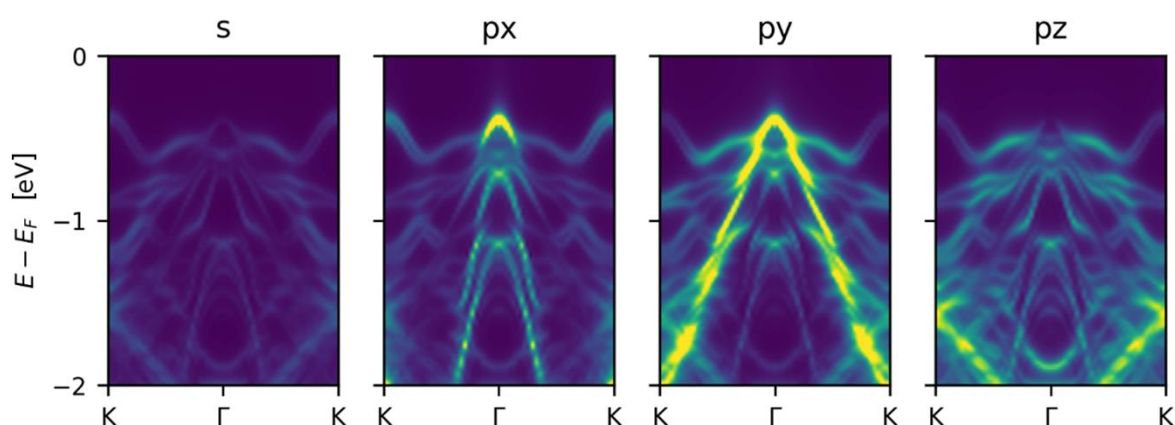


Rys. 5.9 a-b) Mapy ARPES zarejestrowane dla 1 ML Sb/Si(111)-(6x6)Au w szerokim zakresie wektora falowego $\mathbf{k}$ w kierunkach Γ -K (a) oraz Γ -M (b). Czerwonymi, przerywanymi liniami zaznaczono granice strefy Brillouina; **c-d)** mapy ARPES zarejestrowane w płaszczyźnie k_x - k_y w kierunkach Γ -K (c) oraz Γ -M (d).

W trakcie osadzania Sb, przy pokryciu 0,5 ML, zauważalny jest spadek intensywności pasm należących do Si(111)-(6x6)Au. Jednocześnie dochodzi do tworzenia nowych pasm o wierzchołkach w punkcie Γ , położonych tuż nad pasmem należącym do monokryształu krzemu (rys. 5.8a). Mogą one zostać przypisane nieciągłej warstwie Sb. Po uformowaniu pełnej warstwy β -antymonenu intensywność nowych pasm jest na tyle duża, że pozwala rozróżnić dwa pasma w kształcie paraboli o wierzchołku w punkcie Γ (przy energii ok. 0,5 eV poniżej poziomu Fermiego). Wciąż zauważalne jest również pasmo pochodzące od krzemu, ale o wyraźnie mniejszym natężeniu. Należy podkreślić, że pełna warstwa antymonenu wykazuje brak pasm elektronowych w pobliżu energii Fermiego. Wskazuje to na półprzewodnikowy charakter utworzonego β -Sb. Struktura elektronowa β -Sb otrzymanego na podłożu Si(111)-(6x6)Au wykazuje wysokie podobieństwo do wyników teoretycznych obliczeń sporządzonych dla swobodnej warstwy β -antymonenu o podobnej stałej sieci (rys. 5.8c)

Pomiary ARPES wykonano również w szerszym zakresie k w celu potwierdzenia półprzewodnikowych właściwości pojedynczej warstwy β -Sb. W obserwowanym zakresie wektora falowego nie występują pasma przecinające poziom Fermiego, co potwierdza półprzewodnikowy charakter wytworzonej warstwy antymonenu. W kierunku Γ -M zauważalne jest słabe pasmo pochodzące od sąsiedniej komórki Brillouina (rys. 5.9b).

Mapy struktury elektronowej k_x - k_y wykonane dla różnych energii w kierunkach Γ -K (rys. 5.9c) oraz Γ -M (rys. 5.9d) pozwalają na zobrazowanie dyspersji pasm należących do β -antymonenu. Struktura elektronowa przybiera postać płaszczyzn przecinających się pod kątem 60° . Pasma o trójkrotnej osi symetrii odzwierciedlają strukturę krystalograficzną β -antymonenu. Ich liniowy charakter może wskazywać na wysoką ruchliwość nośników ładunków elektrycznych.



Rys. 5.10 Struktura elektronowa 1 ML Sb/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) obliczona z użyciem DFT w kierunku K - Γ - K . Na rysunkach wyróżniono wkłady pochodzące od poszczególnych orbitali atomów Sb.

Obliczenia struktury elektronowej 1 ML Sb/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)Au przeprowadzono za pomocą metody DFT (rys. 5.10). Wyniki bardzo dobrze odwzorowują dane eksperymentalne. Na podstawie obliczeń można stwierdzić, że główny wkład do struktury elektronowej antymonenu pochodzi od orbitali zlokalizowanych w płaszczyźnie materiału: p_x oraz p_y . Orbital p_z skierowany prostopadłe do powierzchni antymonenu posiada nieznaczny wkład w strukturę elektronową, co wskazuje na słabe oddziaływanie antymonenu z podłożem.

Na podstawie otrzymanych eksperymentalnych wyników można stwierdzić, że udało się wytworzyć warstwę β -antymonenu, który słabo oddziałuje z podłożem. Świadczą o tym duża odległość od podłoża (4,4 Å), stała sieci (4,08 Å) oraz struktura elektronowa. Dwie ostatnie właściwości są zgodne z literaturowymi wynikami teoretycznych obliczeń wykonanych dla warstwy β -Sb bez podłoża. Należy podkreślić, że wytworzono ciągłą warstwę o rozmiarach rzędu cm^2 .

5.3.4. Domieszkowanie atomami metali przejściowych

Energia Kierunek	Co			Fe		
	1 eV	2 eV	3 eV	1 eV	2 eV	3 eV
0°						
30°						
60°						
90°						
0° / 0°						

Rys. 5.11 Przykładowe obrazy SPLEEM ($FoV = 15 \mu\text{m}$) wykonane dla 1 ML Sb/Si(111)-(6x6)Au domieszkowanej Co oraz Fe. Kierunek polaryzacji elektronów obrazujących oznaczono względem kierunku Si[-110]. 0°/0° oznacza kierunek prostopadły do płaszczyzny próbki.

W połączeniu z rozmiarami sięgającymi cm^2 pojedyncza warstwa $\beta\text{-Sb}$ jest odpowiednia do eksperymentalnej realizacji domieszkowania w celu wzbudzenia ferromagnetycznego uporządkowania. Prace teoretyczne są zgodne, że atomy metali przejściowych mogą być źródłem ferromagnetycznego uporządkowania w pojedynczej warstwie Sb. Szczególnie atomy żelaza mogą zapewnić zarówno moment magnetyczny sięgający $2,35 \mu_B$, jak i temperaturę Curie powyżej pokojowej [68]. W celu eksperymentalnej weryfikacji teoretycznych obliczeń, ciągła warstwa β -antymonenu na podłożu $\text{Si}(111)\text{-(6x6)Au}$ została domieszkowana atomami Fe i Co w ilości, odpowiednio, 0,16 ML oraz 0,12 ML. Wartości te odpowiadają koncentracji jednego atomu domieszki przypadającego na heksagon Sb. Dozy zostały określone na podstawie kalibracji wykonanej dla 1 ML Fe oraz 1 ML Co na $\text{W}(110)$. Bazując na pomiarach obliczono gęstość atomów Fe (Co) przypadającą na powierzchnię: $1,41 \cdot 10^{15}$ ($1,82 \cdot 10^{15}$) atomów/ cm^2 . W komórce elementarnej β -antymonenu wartość ta wynosi $1,38 \cdot 10^{15}$ atomów/ cm^2 .

Na przykładowych obrazach SPLEEM wykonanych dla domieszkowanej heterostruktury $\text{Sb/Si}(111)\text{-(6x6)Au}$ (rys. 5.11) można zauważyć brak kontrastu magnetycznego. Oznacza to, że domieszkowanie nie wywołało ferromagnetycznego porządku w warstwie. Pomiary przeprowadzono dla kilku orientacji polaryzacji wiązki elektronowej oraz w różnych miejscach na powierzchni próbki.

Powodem braku kontrastu magnetycznego może być niedoskonałość eksperymentu względem przewidywań teoretycznych. Symulacje DFT zakładają bardzo precyzyjną dozę domieszki, jak również ich miejsc adsorpcji na warstwie antymonenu. Dużą rolę odgrywa również siatka antymonenu, gdyż naprężenia mogą mieć wpływ na moment magnetyczny [15]. W przypadku prac eksperymentalnych gęstość osadzanych domieszki zawsze jest obciążona niepewnością pomiarową. Wynika ona z ograniczonej dokładności kalibracji oraz niedokładności eksperymentatora podczas pomiaru czasu otwarcia i zamknięcia przesłony komórki efuzyjnej. Niewiadomymi pozostają miejsca adsorpcji w warunkach eksperymentalnych. Zarówno temperatura (mająca wpływ na długość drogi dyfuzji na powierzchni antymonenu), jak i niedoskonałość powierzchni (defekty obecne w strukturze antymonenu mogą pełnić rolę preferowanych miejsc adsorpcji) mogą mieć wpływ na dystrybucję domieszki. Istnieje również możliwość, że utworzone domeny magnetyczne są na tyle małe, że nie przekraczają granicy rozdzielczości mikroskopu. Również ich magnetyzacja może być na tyle mała, że wykracza poza czułość techniki SPLEEM. Innym, bardzo ważnym elementem jest obecność podłoża. Standardowe obliczenia DFT dotyczące wzbudzania magnetyzmu są wykonywane dla swobodnego materiału 2D, bez uwzględnienia oddziaływania z podłożem. Nawet niewielki transfer ładunku lub hybrydyzacja orbitali w układzie warstwowym może zmienić warunki występowania magnetycznego porządku na powierzchni.

5.4. Wielowarstwowy β -Sb na Si(111)-(6x6)Au

Temat wielowarstwowego Sb na podłożu Si(111)-(6x6)Au został podjęty w pracy [79]. Zawiera ona dane eksperymentalne wykonane techniką RHEED oraz ARPES. Na ich podstawie opisano strukturę krystalograficzną oraz elektronową na poszczególnych etapach syntezy antymonenu z użyciem wzrostu epitaksjalnego. Na podstawie otrzymanych wyników wykazano, że Sb o grubości ok. 4,8 ML na podłożu Si(111)-(6x6)Au wykazuje cechy charakterystyczne dla topologicznego izolatora.

Wyniki eksperymentalne przedstawione w poniższym podrozdziale stanowią uzupełnienie dotychczasowego stanu wiedzy na temat wielowarstwowego Sb na podłożu Si(111)-(6x6)Au. Podczas prac badawczych skupiono się na optymalizacji warunków syntezy Sb oraz na opisie struktury krystalograficznej oraz morfologii otrzymanego materiału. Sprawdzono również, czy pojedyncza warstwa antymonenu zachowuje swoje cechy po pokryciu wielowarstwowym Sb, czy też rekrystalizuje stając się częścią kryształu trójwymiarowego.

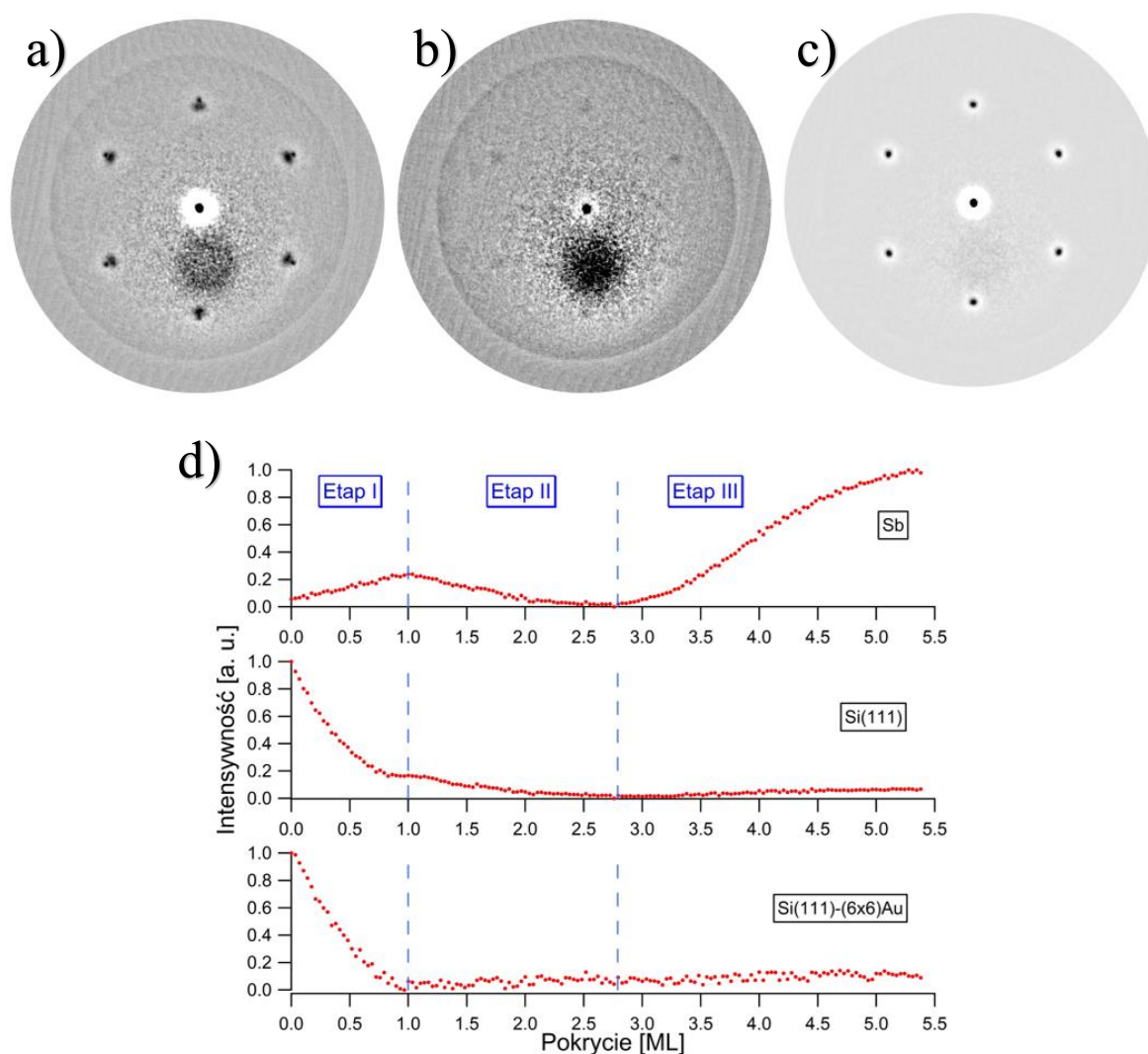
5.4.1. Struktura krystalograficzna

Wzrost epitaksjalny wielowarstwowego Sb na powierzchni Si(111)-(6x6)Au został przeprowadzony w trybie LEED celem identyfikacji zmian w strukturze krystalograficznej. Na tej podstawie wyróżniono trzy etapy syntezy: I) pojawienie się szerokich plamek dyfrakcyjnych związanych z pojedynczą warstwą atomową β -antymonenu (rys. 5.12a); II) spadek intensywności plamek dyfrakcyjnych (rys. 5.12b); III) pojawienie się plamek dyfrakcyjnych od wielowarstwowego Sb (rys. 5.12c). Natężenie plamek dyfrakcyjnych w zależności od pokrycia Sb zostało przedstawione na rys. 5.12d.

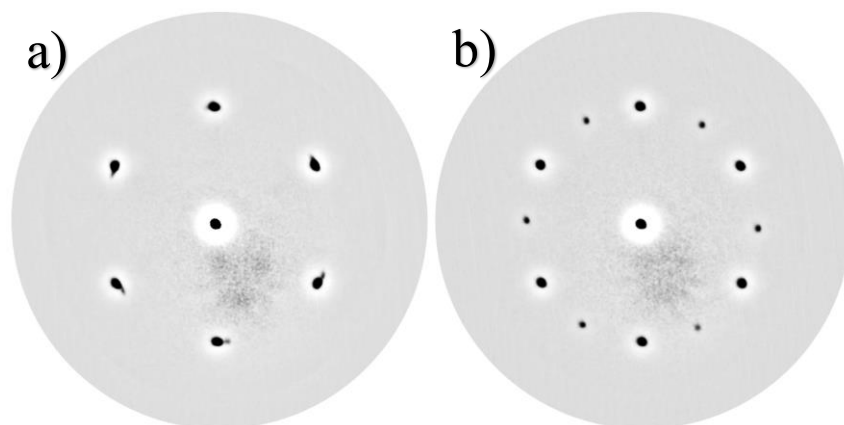
W etapie (I) zauważyć można stopniowy zanik intensywności plamek dyfrakcyjnych podłoża: Si(111)-(1x1) oraz Si(111)-(6x6)Au. Jednocześnie natężenie plamek dyfrakcyjnych Sb wzrasta. Utworzenie pełnej monowarstwy β -antymonenu jest reprezentowane przez maksimum na wykresie Sb oraz zanik plamek dyfrakcyjnych Si(111)-(6x6)Au. Widoczny pozostaje sygnał pochodzący od monokryształu Si(111)-(1x1).

W etapie (II) zauważalny jest spadek natężenia wszystkich plamek widocznych na obrazie LEED. Najprawdopodobniej jest to związane z formowaniem warstwy amorficznej, złożonej z nieuporządkowanych atomów Sb. Jej tworzenie postępuje w przedziale pokrycia od 1 ML Sb do 2,8 ML Sb. Przy pokryciu równym 2,8 ML plamki dyfrakcyjne pochodzące od Si(111)-(1x1) oraz β -antymonenu są ledwie widoczne na obrazie LEED (rys. 5.12b). Ich istnienie świadczy o tym, że pod nieuporządkowaną warstwą Sb wciąż znajduje się β -antymonen, a małe natężenie plamek dyfrakcyjnych wynika z tłumienia przez warstwę amorficzną.

Etap (III) charakteryzuje się wzrostem intensywności plamek dyfrakcyjnych należących do Sb. Zauważalna jest również zmiana położenia względem plamki (00), wskazująca na wzrost odległości między atomami Sb. W rezultacie, przy pokryciu odpowiadającym 5,5 ML β -antymonen posiada stałą sieci równą $4,25 (\pm 0,08) \text{ \AA}$. Orientacja tworzonej struktury nie ulega zmianie – kierunek zygzakowy Sb jest równoległy do kierunku Si[-110]. Uformowana warstwa wykazuje ostre plamki dyfrakcyjne o znacznej intensywności. Wskazuje to na duży rozmiar kryształitów. Brak innych plamek dyfrakcyjnych na obrazie LEED może wskazywać na szczelne pokrycie powierzchni próbki, lecz należy pamiętać, że pod kryształitami β -antymonenu może znajdować się warstwa amorficzna.



Rys. 5.12 a-c) Obrazy LEED wykonane na różnych etapach wzrostu Sb na Si(111)-(6x6)Au, $E = 28,6 \text{ eV}$: **a)** 1 ML Sb; **b)** 2,7 ML Sb; **c)** 5 ML Sb; **d)** zależność intensywności plamek dyfrakcyjnych Sb, Si(111) oraz Si(111)-(6x6)Au od pokrycia Sb.

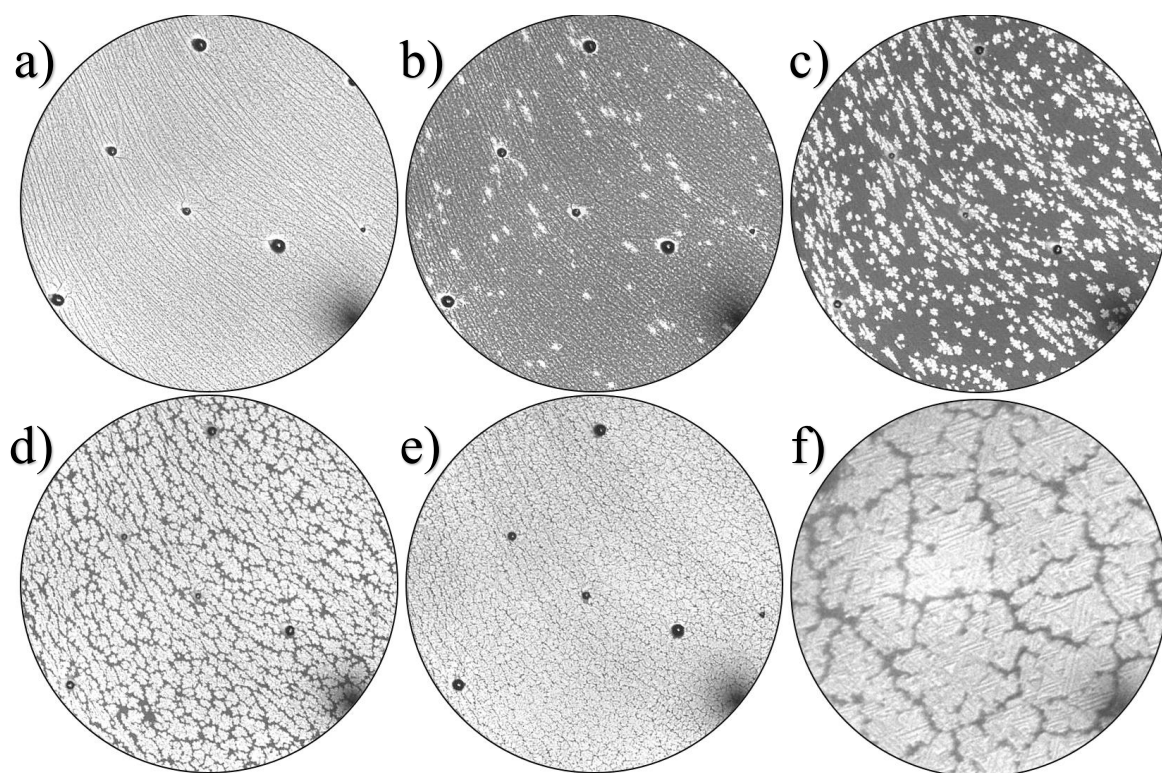


Rys. 5.13 Obrazy μ LEED 5 ML Sb/Si(111)-(6x6)Au zebrane w różnych miejscach na próbce przedstawiające dwa rodzaje domen rotacyjnych β -antymonenu: typ I o rotacji ok. 3° **(a)** oraz typ II o rotacji ok. 32° **(b)**. $E = 28,6$ eV.

Synteza warstwy antymonenu w temperaturze poniżej 375 K skutkuje uformowaniem fazy beta na całej próbce sięgającej rozmiarami 1 cm^2 . Powierzchnia jest zdominowana przez jednodomenową strukturę β -antymonenu zorientowaną zgodnie ze strukturą Si(111)-(6x6)Au. Używając trybu μ LEED, można jednak dostrzec dwa dodatkowe rodzaje domen rotacyjnych Sb. Pierwszy z nich (typ (I)) wykazuje obrót o ok. $3^\circ (\pm 1^\circ)$ względem dominujących domen antymonenu (rys. 5.13a). Kąt obrotu drugiego z nich (typ (II)) wynosi około $30^\circ (\pm 1^\circ)$ względem kierunku Si[-2-21] (rys. 5.13b). Istnienie domen typu (I) może być wyjaśnione wpływem słabo uporządkowanej struktury antymonenu tworzonej w pierwszym etapie wzrostu epitaksjalnego. W poprzednim podrozdziale opisano ziarna Sb obrócone względem siebie o niewielki kąt wynoszący $\pm 3^\circ$. Szczegółowe badania μ LEED ujawniły, że również domeny rotacyjne typu (II) mogą być obrócone dodatkowo o nieznaczny kąt. W przypadku rys. 5.13b rotacja wynosi $32^\circ (\pm 1^\circ)$. Udział dodatkowych, rotacyjnych domen antymonenu jest jednak niewielki i niezauważalny w standardowych pomiarach LEED.

5.4.2. Morfologia

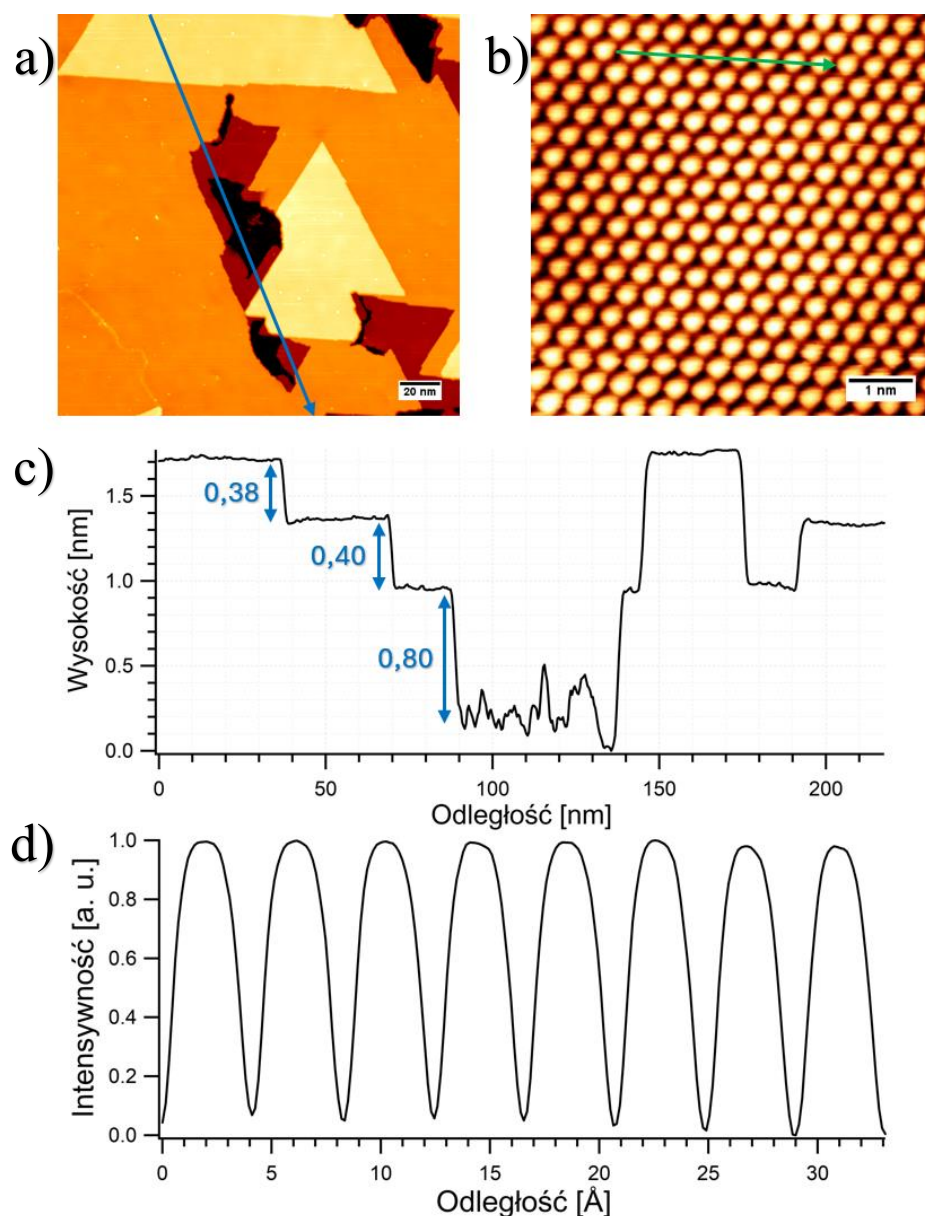
Morfologia wielowarstwowego β -antymonenu na Si(111)-(6x6)Au została zbadana z użyciem obrazowania LEEM oraz STM podczas osadzania w temperaturze pokojowej. Sferyczne, czarne obiekty na powierzchni próbki reprezentują klastry złota pozostałe po tworzeniu rekonstrukcji Si(111)-(6x6)Au. Brak uporządkowania fazy amorficznej skutkuje brakiem kontrastu dyfrakcyjnego na obrazach LEEM (rys. 5.14a). Wraz z rozpoczęciem etapu (III) syntezy zauważalny jest wzrost wysp o nieregularnym kształcie (białe obszary na rys. 5.14b-e). Przy pokryciu równym 5,25 ML można zaobserwować nieciągłą warstwę wysp β -antymonenu. Ich rozmiary nie przekraczają kilkuset nanometrów. Na powiększonym obrazie, przy odpowiednio dobranej energii elektronów można zaobserwować stopnie atomowe między warstwami Sb o różnej grubości (rys. 5.14f). Kształtem odzwierciedlają one trzykrotną oś symetrii struktury krystalograficznej β -antymonenu. Chociaż kolejne warstwy przybierają trójkątną formę, to wyspy, jako całość, posiadają nieregularne kształty, podobne do tych tworzonych na Ge(111) [12].



Rys. 5.14 Obrazy LEEM wykonane w trakcie wzrostu Sb/Si(111)-(6x6)Au: **a)** 1,24 ML Sb; **b)** 2,24 ML Sb; **c)** 3,24 ML Sb; **d)** 4,24 ML Sb; **e-f)** 5,25 ML Sb.

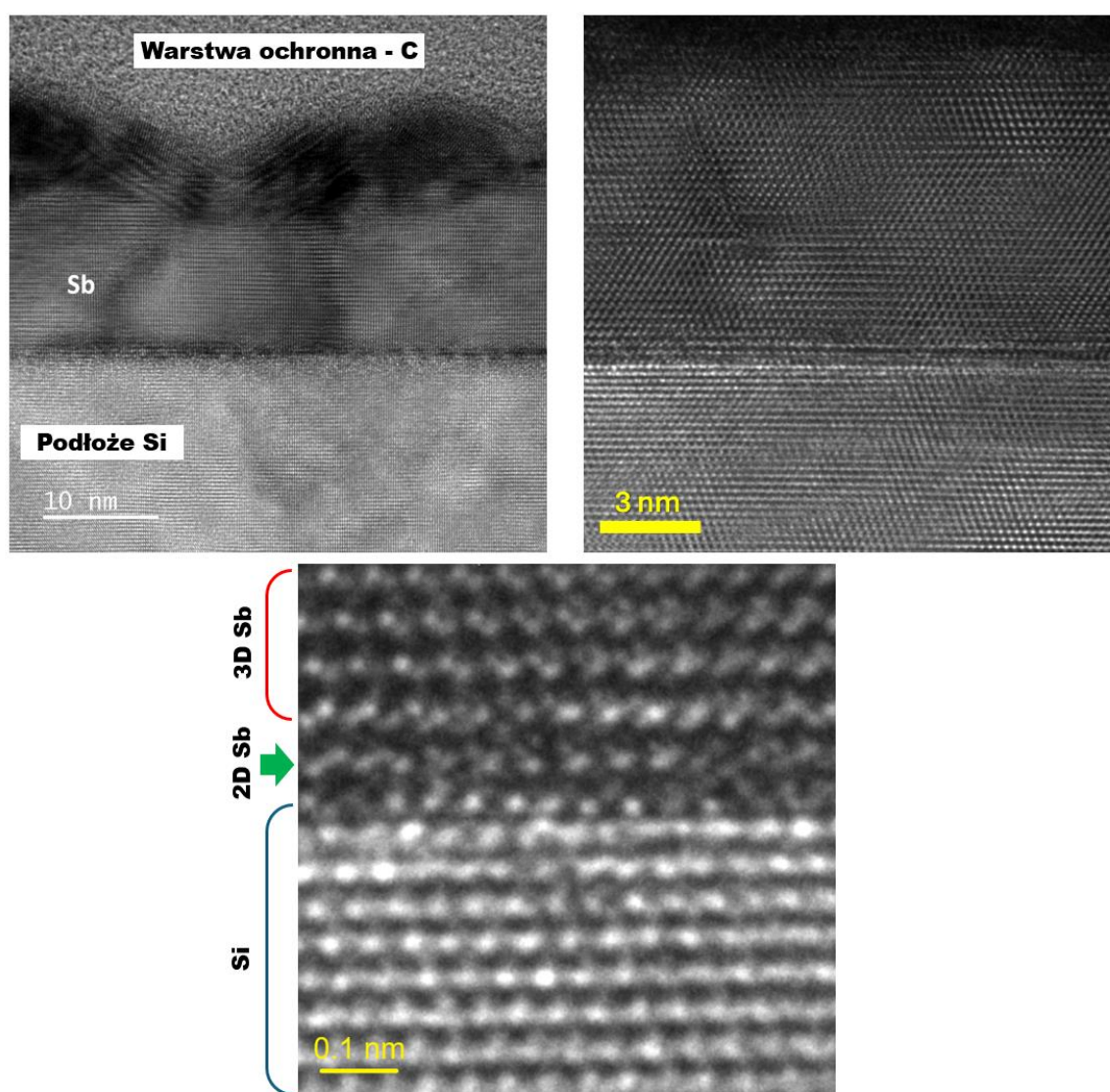
Obrazy **a-e)**: FoV : 10 μm , $E = 0,7$ eV, obraz **f)** FoV : 1,5 μm , $E = 4,6$ eV.

Rys. 5.15a przedstawia obraz krystalitów antymonenu wykonany z użyciem mikroskopu STM. Zauważyć na nim można trójkątny kształt poszczególnych warstw materiału. Profil wysokości wykonany wzdłuż niebieskiej linii ujawnia odległość między płaszczyznami atomowymi wynoszącą $4,0 \text{ \AA}$. Wartość ta odpowiada dystansowi pomiędzy warstwami $\beta\text{-Sb}$ w kryształce antymonu [9]. Profil wysokości ujawnia również obecność podwójnych stopni atomowych. Rys. 5.15b przedstawia obraz krystalitu antymonenu wykonany z rozdzielczością atomową. Stała sieci wyznaczona na podstawie profilu intensywności (rys. 5.15c) wynosi $4,14 (\pm 0,20) \text{ \AA}$.



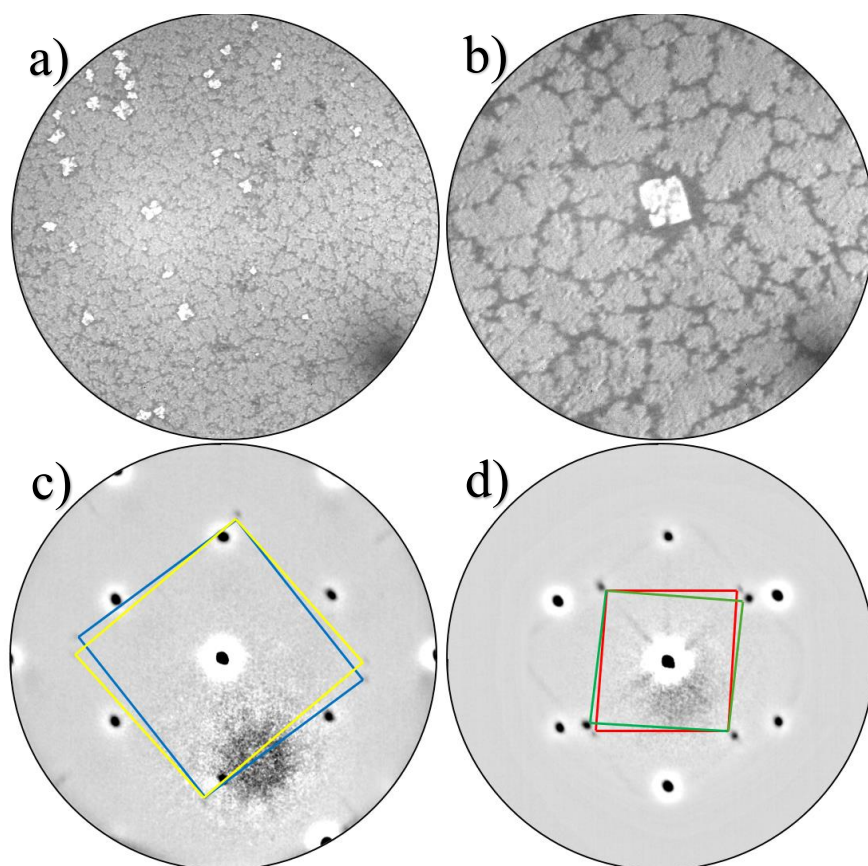
Rys. 5.15 **a)** Obraz STM wyspy antymonenu na Si(111)-(6x6)Au. $U = -0,2 \text{ V}$, $I = 100 \text{ pA}$; **b)** obraz STM antymonenu na Si(111)-(6x6)Au wykonany z rozdzielczością atomową. $U = -2 \text{ V}$, $I = 100 \text{ pA}$; **c)** profil wysokości wykonany wzdłuż niebieskiej strzałki na obrazie **(a)**; **d)** profil intensywności wykonany wzdłuż zielonej strzałki na obrazie **(b)**.

W celu stwierdzenia, czy pod krystalitami Sb znajduje się warstwa amorficzna, czy uległa ona rekryształacji, wykonano pomiary przekroju poprzecznego próbki przy pomocy transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Na rys. 5.16 zauważyć można trzy warstwy: Si stanowiące podłoże, antymon oraz węgiel pełniący rolę warstwy ochronnej. Na powiększonych obrazach nie widać fazy amorficznej formowanej na drugim etapie osadzania Sb. Świadczy to o jej rekryształacji w uporządkowane krystality podczas wzrostu warstwy. Analiza obrazów ujawniła, że pierwsza warstwa atomowa Sb leżąca najbliżej podłoża posiada średnią stałą sieci 4,08 Å, podczas gdy wartość ta obliczona dla kolejnych warstw wynosi średnio 4,24 Å. Wartości te są zgodne z danymi otrzymanymi metodą LEED i odpowiadają kolejno monowarstwie Sb oraz wielowarstwowemu Sb.



Rys. 5.16 Obrazy przekroju poprzecznego TEM heterostruktury Sb/Si(111)-(6x6)Au o różnych powiększeniach. Kierunek poziomy na obrazach odpowiada kierunkowi Si[-2-21].

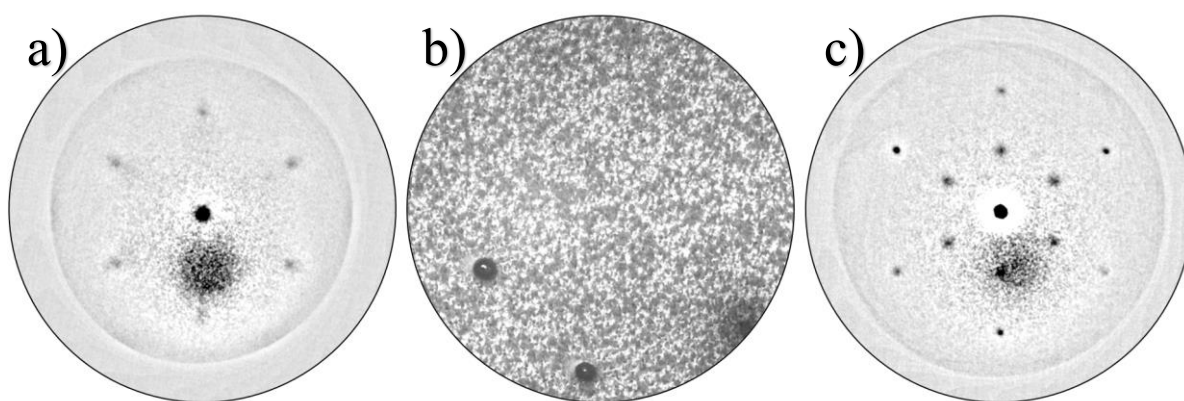
5.4.3. Zależność temperaturowa syntezy



Rys. 5.17 a-b) Obrazy LEEM wysp α -antymonenu; **a)** $FoV = 5 \mu\text{m}$, $E = 8,6 \text{ eV}$, **b)** $FoV = 2 \mu\text{m}$, $E = 8,6 \text{ eV}$; **c-d)** obrazy μLEED z obszarów występowania wysp α -antymonenu, **c)** $E = 46,6 \text{ eV}$, **d)** $E = 17,6 \text{ eV}$.

Synteza antymonenu w temperaturze 375 K na podłożu Si(111)-(6x6)Au prowadzi do powstania licznych wysp o kontraście różniącym się od β -antymonenu (rys. 5.17a). Ich morfologia prezentuje bardziej regularne, prostokątne krawędzie w porównaniu do struktur tworzonych przez β -antymonen (rys. 5.17b).

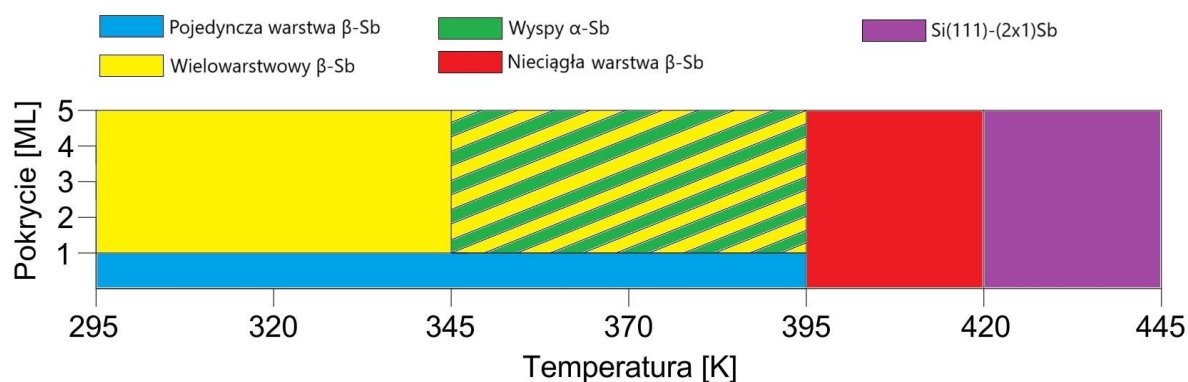
Obrazy μLEED wykonane dla wyróżniających się wysp ujawniły obecność dwóch struktur o symetrii prostokątnej. Każda z nich posiada dwie domeny lustrzane. Pierwszy z utworzonych materiałów (rys. 5.17c) posiada komórkę elementarną o rozmiarze $4,77 (\pm 0,08) \text{ \AA} \times 4,46 (\pm 0,08) \text{ \AA}$. Wartości te pasują do α -antymonenu, szczególnie dla przypadku struktury otrzymanej na HfTe_2 ($4,77 \text{ \AA} \times 4,29 \text{ \AA}$) [23] oraz na $\text{W}(110)$ ($4,69 \text{ \AA} \times 4,32 \text{ \AA}$), gdzie również zaobserwowano dwie lustrzane domeny tego materiału [20]. Druga ze struktur (rys. 5.17d) jest obrócona o 45° względem α -Sb oraz posiada rozmiary komórki elementarnej równe $6,59 (\pm 0,08) \text{ \AA} \times 6,13 (\pm 0,08) \text{ \AA}$. Na podstawie powyższych wartości została zidentyfikowana jako rekonstrukcja α -Sb- $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45$.



Rys. 5.18 Obrazy LEED i LEEM 5 ML Sb/Si(111)-(6x6)Au osadzonych w 395 K (a-b) oraz 425 K (c). a, c) $E = 28,6$ eV; b) $E = 4,6$ eV, $FoV = 5$ μm .

Powyżej 375 K wzrost antymonenu na podłożu Si(111)-(6x6) odbiega od trzyetapowego schematu syntezy. Rys. 5.18a przedstawia obraz dyfrakcyjny 5 ML Sb/Si(111)-(6x6) otrzymany po osadzeniu Sb w temperaturze 395 K. Położenie plamek dyfrakcyjnych sugeruje powstanie β -antymonenu. Plamki posiadają małą intensywność, co informuje o małej liczbie wysp β -Sb. Co więcej, widoczne są plamki dyfrakcyjne pochodzące od Si(111)-(1x1), co dodatkowo wskazuje, że utworzona warstwa nie jest ciągła. Potwierdza to obraz LEEM (rys. 5.18b), na którym rozróżnić można nieciągłe obszary o różnych odcieniach. W tym przypadku nie zauważono obecności fazy α -antymonenu na powierzchni. Wy tłumaczeniem niezgodności między osadzaną liczbą warstw (5 ML Sb) a obserwowaną powierzchnią (nieciągła warstwa Sb) może być desorpcja Sb w podwyższonej temperaturze. Innym powodem może być tworzenie stopu między atomami Sb, Si oraz Au.

Zwiększając temperaturę osadzania atomów Sb na podłożu Si(111)-(6x6)Au wyznaczono granicę, dla której niemożliwe jest otrzymanie struktury β -antymonenu (425 K). Powyżej tej temperatury nie obserwuje się plamek dyfrakcyjnych od β -Sb (rys. 5.18c), aczkolwiek przy pokryciu ok. 0,55 ML pojawiają się plamki w połowie odległości między plamkami (00) i Si(111)-(1x1). Na tej podstawie ich pochodzenie przypisano rekonstrukcji Si(111)-(2x1)Sb.



Rys. 5.19 Uproszczony diagram fazowy możliwych do otrzymania struktur Sb na Si(111)-(6x6)Au.

Powyższe wyniki wyraźnie pokazują, że temperatura podłoża ma kluczowe znaczenie podczas tworzenia antymonenu na powierzchni Si(111)-(6x6)Au (rys. 5.19). W warunkach 275-395 K możliwe jest otrzymanie ciągłej, pojedynczej warstwy β -antymonenu, jak również jego wielowarstwowego odpowiednika. W oknie temperaturowym od 395 K do 425 K można wytworzyć jedynie nieciągłą warstwę β -Sb. W warunkach 350-395 K zaobserwowano obecność pojedynczych wysp α -antymonenu. Limit temperaturowy dla syntezy uporządkowanej struktury 2D-Sb stanowi 425 K, powyżej którego jedynym rezultatem osadzania Sb jest utworzenie rekonstrukcji Si(111)-(2x1)Sb.

6. Podsumowanie

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczy badań eksperymentalnych nad antymonem – nowym materiałem 2D złożonym z atomów antymonu. Celem przeprowadzonych prac było: i) wytworzenie wielkoskalowego (rzędu centymetra kwadratowego) antymonenu, ii) zbadanie właściwości fizycznych heterostruktur Sb/Co/W(110) oraz Sb/Si(111)-(6x6)Au. Technika wiodącą w realizacji zadań badawczych była mikroskopia SPLEEM. Dodatkowo ARPES, STM, RHEED, DFT oraz TEM zostały użyte w roli metod uzupełniających. Zarówno w przypadku podłoża Co/W(110), jak i Si(111)-(6x6) zrealizowano zakładane cele.

Wytwarzanie antymonenu na ultracienkich warstwach kobaltu zostało zoptymalizowane z użyciem obrazowania LEEM. Na jej podstawie wyznaczono temperaturę 335 K pozwalającą na uzyskanie możliwie najbardziej ciągłej warstwy na powierzchni rzędu cm^2 . Antymonen wytworzony na ferromagnetycznym Co/W(110) przyjmuje fazę alfa. W granicach niepewności pomiarowej ($0,08 \text{ \AA}$) posiada kwadratową komórkę elementarną o rozmiarach $4,45 \times 4,46 \text{ \AA}^2$. Źródłem niestandardowej symetrii tego materiału jest struktura krystalograficzna podłoża. Heterostruktura Co/W(110) zachowuje swoje właściwości ferromagnetyczne po pokryciu α -antymonem. Technika SPLEEM nie pozwala na jednoznaczne stwierdzenie, czy doszło do ferromagnetycznego uporządkowania bezpośrednio w strukturze antymonenu. Wykorzystując podłoża Co/W(110) o zmiennej grubości warstwy kobaltowej zrealizowano inżynierię naprężeń w pojedynczej warstwie α -Sb. Na podstawie badań stwierdzono, że w ten sposób można jednoosiowo sterować rozmiarem komórki elementarnej antymonenu w zakresie $4,47 - 4,37 \text{ \AA}$. Technika SPLEEM nie pozwala na jednoznaczne określenie wpływu naprężeń na właściwości magnetyczne struktury antymonenu. Niemniej zmiana grubości warstwy kobaltowej pozwala na sterowanie magnetyzacją wytworzonej heterostruktury α -Sb/Co/W(110). Powyższe badania stanowią pierwszy przypadek opisu antymonenu o kwadratowej strukturze krystalograficznej. Ponadto, układ α -Sb/Co/W(110) jest pierwszym przypadkiem syntezy ferromagnetycznej, warstwowej heterostruktury zawierającej antymonen.

Wytworzenie ferromagnetycznej heterostruktury α -Sb/Co/W(110) o rozmiarach cm^2 umożliwia przeprowadzenie badań z użyciem technik uśredniających. Otwiera to drogę do prac eksperymentalnych nad zjawiskami transportu spinowo spolaryzowanych nośników np. kwantowego anomalnego efektu Halla. Wytworzenie powyższej heterostruktury pozwala również na opracowanie filtra spinowego, w którym antymonen może pełnić rolę warstwy transportowej nośników ładunku elektrycznego. Sterowanie grubością warstwy kobaltowej w heterostrukturze α -Sb/Co/W(110) umożliwia kontrolę nad namagnesowaniem materiału, dostosowując go do potrzeb eksperymentu lub urządzenia. Realizacja antymonenu o kwadratowej komórce elementarnej może prowadzić do nowych efektów (nowych właściwości) obserwowalnych w strukturze elektronowej tego materiału np. utworzenie dodatkowych stożków Diraca.

Badania nad β -antymonem na podłożu Si(111)-(6x6)Au podzielono na dwie części dotyczące: i) pojedynczej warstwy β -Sb, ii) wielowarstwowego β -Sb. W pierwszym przypadku otrzymano antymonen o powierzchni rzędu cm^2 w wyniku osadzania w temperaturze pokojowej. Badania struktury krystalograficznej ujawniły strukturę plastra miodu o stałej sieci 4,08 Å. Ten wynik jest zgodny z modelami teoretycznymi wykonanymi dla swobodnej warstwy antymonenu [132, 133]. Na podstawie analizy plamek dyfrakcyjnych stwierdzono, że warstwa otrzymanego materiału składa się z krystalitów o rozmiarach ok. 5,7 nm obróconych względem siebie o $\pm 3^\circ$. Badania STM ujawniły jej znaczną odległość względem podłoża wynoszącą 4,4 Å. Sugeruje to słabe oddziaływanie warstwy β -Sb z podłożem. Pojedyncza warstwa antymonenu została wytworzona *in situ* również w aparaturze ARPES. Badania struktury elektronowej β -Sb ujawniły jej półprzewodnikowy charakter (brak pasm w pobliżu poziomu Fermiego). Należy zauważyć, że przebieg pasm elektronowych przypomina wyniki obliczeń teoretycznych wykonanych dla swobodnej warstwy β -antymonenu [134]. Obliczenia DFT wykonane dla β -Sb na podłożu Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) umożliwiły wyznaczenie struktury pasmowej z uwzględnieniem podłoża oraz określenie wkładu poszczególnych orbitali do struktury elektronowej materiału 2D. Ten pochodzi głównie od orbitali zlokalizowanych w płaszczyźnie materiału. Pojedynczą warstwę β -Sb na podłożu Si(111)-(6x6)Au poddano również domieszkowaniu atomami metali przejściowych. Badania SPLEEM nie wykazały wzbudzenia ferromagnetycznego uporządkowania na skutek tej modyfikacji.

Pojedyncza warstwa β -antymonenu wykazuje bardzo słabe oddziaływanie z podłożem Si(111)-(6x6)Au. Wskazują na to: i) stała sieci (4,08 Å), świadcząca o braku naprężeń wywieranych przez podłoże; ii) znaczna odległość warstwy β -Sb od podłoża; iii) przebieg pasm struktury elektronowej potwierdzający półprzewodnikowe właściwości tego materiału; iv) nieznaczny wkład orbitalu p_z do pasm elektronowych związanych z antymonem. Powyższe wyniki świadczą o słabym wpływie Si(111)-(6x6)Au na unikalne właściwości β -antymonenu. Jest to pierwszy przypadek syntezy β -Sb o tak wysokim podobieństwie do modeli teoretycznych swobodnej warstwy antymonenu. Rzadkością jest również wytworzenie ciągłej struktury pojedynczej warstwy β -Sb o rozmiarach rzędu cm^2 .

Podczas tworzenia wielowarstwowego β -antymonenu na Si(111)-(6x6)Au wyznaczono trzy etapy syntezy: I) formowanie pojedynczej warstwy atomowej β -Sb; II) tworzenie warstwy amorficznej; III) formowanie krystalitów β -Sb. Wielowarstwowy β -antymonen charakteryzuje się trójwymiarowym wzrostem w postaci wysp. Ich morfologia wykazuje trójkrotną symetrię odzwierciedlając strukturę krystalograficzną tego materiału. Odległość między warstwami β -Sb (4,0 Å) odpowiada wartości obserwowanej w objętościowym kryształ Sb. Stała sieci wielowarstwowego β -antymonenu wynosi 4,25 Å. Obrazy μ LEED ujawniły istnienie domen rotacyjnych, niezauważalnych w standardowym trybie LEED. Obrazy TEM udowadniają, że mimo pokrycia wielowarstwowym materiałem, na granicy między Sb i Si(111)-(6x6) istnieje pojedyncza warstwa β -antymonenu o stałej sieci 4,08 Å. Ponadto, obrazy TEM nie wykazują

obecności warstwy amorficznej w utworzonej strukturze, co wskazuje na jej rekrytalizację w wielowarstwowy β -Sb. Zwiększając temperaturę osadzania Sb na Si(111)-(6x6)Au można doprowadzić do utworzenia pojedynczych wysp α -antymonenu widocznych między wielowarstwowym β -Sb. Komórka elementarna α -Sb posiada rozmiary $4,77 \times 4,46 \text{ \AA}^2$. Towarzyszy jej rekonstrukcja α -Sb- $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$.

Powyższe dane przedstawiają, że możliwa jest kontrola grubości β -Sb z dokładnością do pojedynczych warstw atomowych. Umożliwia to realizację lateralnych urządzeń złożonych z tego samego materiału o różnych właściwościach (pojedyncza warstwa β -Sb jest półprzewodnikowa, podczas gdy wielowarstwowy β -Sb wykazuje metaliczne właściwości). Co więcej, wyniki TEM wskazują, że pojedyncza warstwa β -Sb na Si(111)-(6x6)Au może wykazywać inne właściwości nawet, gdy jest pokryta wielowarstwowym antymonem. Pojawienie się wysp α -Sb wraz ze zwiększoną temperaturą syntezy stanowi kolejny przykład współistnienia obu faz antymonenu na jednym podłożu.

Wytworzenie pojedynczej warstwy β -Sb o cechach swobodnego antymonenu stanowi idealny materiał do weryfikacji modeli teoretycznych dostępnych w literaturze. Otwiera to drogę do badań nad zjawiskami rozważanymi dotychczas bez udziału podłoża. Literatura pokazuje, że antymonen w znacznym stopniu może podnieść wydajność ogniw fotowoltaicznych wykonanych z perowskitu. Heterostruktura β -Sb/Si(111)-(6x6)Au może umożliwić osiągnięcie tego efektu w ogniwach słonecznych wykonanych z krystalicznego krzemu. Pojedyncza warstwa atomowa antymonenu zapewnia półprzewodnikowe właściwości powierzchni, natomiast wielowarstwowy Sb zapewnia jej metaliczny charakter. Złącze lateralne złożone z obu tych materiałów może umożliwić również stworzenie tranzystora TFET, którego model teoretyczny wciąż nie doczekał się eksperymentalnej realizacji [126].

7. Bibliografia

- [1] S. Zhang, Z. Yan, Y. Li *et al.*, *Atomically Thin Arsenene and Antimonene: Semimetal–Semiconductor and Indirect–Direct Band-Gap Transitions*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 3112 (2015)
- [2] P. Ares, F. Aguilar-Galindo, D. Rodriguez-San-Miguel *et al.*, *Mechanical Isolation of Highly Stable Antimonene under Ambient Conditions*, *Advanced Materials* 28, 30, 6332–6336 (2016)
- [3] X. Wu, Y. Shao, H. Liu *et al.*, *Epitaxial Growth and Air-Stability of Monolayer Antimonene on PdTe₂*, *Adv. Mater.* 29, 1605407 (2017)
- [4] J. Ji, X. Song, J. Liu *et al.*, *Two-dimensional antimonene single crystals grown by van der Waals epitaxy*, *Nature Communications* 7, 13352 (2016)
- [5] G. Wang, R. Pandey, S. P. Karna, *Atomically Thin Group V Elemental Films: Theoretical Investigation of Antimonene Allotropes*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 11490 (2015)
- [6] S. Zhang, M. Xie, F. Li *et al.*, *Semiconducting Group 15 Monolayers: A Broad Range of Band Gaps and High Carrier Mobilities*, *Angew. Chem.*, 128, 1698–1701 (2016)
- [7] X. Wang, J. He, B. Zhou *et al.*, *Bandgap-Tunable Preparation of Smooth and Large Two-Dimensional Antimonene*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57, 8668–8673 (2018)
- [8] B. Zhang, H. Zhang, J. Lin *et al.*, *First-principle study of seven allotropes of arsenene and antimonene: thermodynamic, electronic and optical properties*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 30257–30266 (2018)
- [9] O. U. Akturk, V. O. Ozcelik, S. Ciraci, *Single-layer crystalline phases of antimony: Antimonenes*, *Phys. Rev. B* 91, 235446 (2015)
- [10] N. Lu, X. Hu, J. Jiang *et al.*, *Highly anisotropic and ultra-diffusive vacancies in α -antimonene*, *Nanoscale* 15, 4821–4829 (2023)
- [11] D. Singh, S. K. Gupta, T. Hussain *et al.*, *Antimonene Allotropes α - and β -Phases as Promising Anchoring Materials for Lithium–Sulfur Batteries*, *Energy Fuels* 35, 9001–9009 (2021)
- [12] M. Fortin-Deschenes, O. Waller, T. O. Montes *et al.*, *Synthesis of Antimonene on Germanium*, *Nano Lett.* 17, 8, 4970–4975 (2017)
- [13] M. Shakil, A. Rehman, G. Nabi *et al.*, *A theoretical investigation of two-dimensional Antimonene/ZnSe heterostructure for photocatalytic water splitting: A DFT study*, *Physica B: Condensed Matter* 670, 415389 (2023)

- [14] J. Su, W. Li, T. Duan *et al.*, *Graphene/antimonene/graphene heterostructure: A potential anode for sodium-ion batteries*, Carbon 153, 767-775 (2019)
- [15] X. Fan, Y. Li, L. Su *et al.*, *Theoretical prediction of tunable electronic and magnetic properties of monolayer antimonene by vacancy and strain*, Applied Surface Science 488, 98-106 (2019)
- [16] Z. Q. Shi, H. Li, Q. Q. Yuan *et al.*, *Kinetics-Limited Two-Step Growth of van der Waals Puckered Honeycomb Sb Monolayer*, ACS Nano 14, 16755–16760 (2020)
- [17] C. Hogan, K. Holtgrewe, F. Ronci *et al.*, *Temperature Driven Phase Transition at the Antimonene/Bi₂Se₃ van der Waals Heterostructure* ACS Nano 13, 10481–10489 (2019)
- [18] A. Stępnik-Dybala, T. Jaroch, M. Krawiec *et al.*, *Peculiar Structural Phase of a Single-Atom-Thick Layer of Antimony*, Nano Lett. 23, 9894–9899 (2023)
- [19] E. D. Cantero, E. A. Martinez, L. N. Serkovic-Loli *et al.*, *Synthesis and Characterization of a Pure 2D Antimony Film on Au(111)*, J. Phys. Chem. C 125, 9273–9280 (2021)
- [20] T. Jaroch, L. Żurawek-Wyczęsany, A. Stępnik-Dybala *et al.*, *Epitaxial Growth of Large-Scale α -Phase Antimonene*, Nano Letters 24, 12469 (2024)
- [21] P. Drózdź, M. Gołębiowski, R. Zdyb, *Quasi-1D Moiré superlattices in self-twisted two-allotropic antimonene heterostructures*, Nanoscale, 16, 15960 (2024)
- [22] P. Drózdź, M. Gołębiowski, R. Zdyb, *Coexistence of α and β Antimonene Phases on a W(110) Substrate*, J. Phys. Chem. C, 129, 9, 4639–4645 (2025)
- [23] J. Li, K. Yu, X. Zhang *et al.*, *Controllable Growth of α - and β -Antimonene by Interfacial Strain*, J. Phys. Chem. C 126, 5022–5027 (2022)
- [24] Z. Q. Shi, H. Li, C. L. Xue *et al.*, *Tuning the Electronic Structure of an α -Antimonene Monolayer through Interface Engineering*, Nano Lett. 20, 8408–8414 (2020)
- [25] Z. Q. Shi, H. Li, Q. Q. Yuan *et al.*, *Van der Waals Heteroepitaxial Growth of Monolayer Sb in a Puckered Honeycomb Structure*, Adv. Mater. 31, 1806130 (2019)
- [26] A. Shokri, A. Yazdani, K. Rahimi, *Electronic and optical properties of antimonene/palladium ditelluride (Sb/PdTe₂) heterostructure with the effect of strain and external electric field: A computational study*, Physica B: Physics of Condensed Matter 612, 412977 (2021)
- [27] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov *et al.*, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, Science 306, 666–669 (2004)
- [28] M. Fickert, M. Assebban, J. Canet-Ferrer *et al.*, *Phonon properties and photo-thermal oxidation of micromechanically exfoliated antimonene nanosheets*, 2D Mater. 8 015018 (2021)

- [29] C. Backes, T. M. Higgins, A. Kelly *et al.*, *Guidelines for Exfoliation, Characterization and Processing of Layered Materials Produced by Liquid Exfoliation*, Chem. Mater. 29, 243–255 (2017)
- [30] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis *et al.*, *Liquid Exfoliation of Layered Materials*, Science 340, 1226419 (2013)
- [31] K. R. Paton, E. Varrla, C. Backes *et al.*, *Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids*, Nature Materials 13, 624–630 (2014)
- [32] J. A. Carrasco, P. Congost-Escuin, M. Assebban *et al.*, *Antimonene: a tuneable post-graphene material for advanced applications in optoelectronics, catalysis, energy and biomedicine*, Chem. Soc. Rev. 52, 1288 (2023)
- [33] J. Gu, Z. Du, C. Zhang *et al.*, *Liquid-Phase Exfoliated Metallic Antimony Nanosheets toward High Volumetric Sodium Storage*, Adv. Energy Mater. 7, 1700447 (2017)
- [34] C. Gibaja, D. Rodriguez-San-Miguel, P. Ares *et al.*, *Few-Layer Antimonene by Liquid-Phase Exfoliation*, Angew. Chem. Int. Ed. 55, 14345–14349 (2016)
- [35] E. Martinez-Perinan, M. P. Down, C. Gibaja *et al.*, *Antimonene: A Novel 2D Nanomaterial for Supercapacitor Applications*, Adv. Energy Mater. 8, 1702606 (2018)
- [36] C. Gibaja, M. Assebban, I. Torres *et al.*, *Liquid phase exfoliation of antimonene: systematic optimization, characterization and electrocatalytic properties*, J. Mater. Chem. A 7, 22475 (2019)
- [37] R. Gusmao, Z. Sofer, D. Bousa *et al.*, *Pnictogens (As, Sb, Bi) Nanosheets by Shear Exfoliation Using Kitchen Blenders for Electrochemical Applications*, Angew. Chem. Int. Ed. 56, 14417 (2017)
- [38] W. Yang, G. Chen, Z. Shi *et al.*, *Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride*, Nature Materials 12, 792–797 (2013)
- [39] M. Gao, Y. Pan, L. Huang *et al.*, *Epitaxial growth and structural property of graphene on Pt(111)*, Appl. Phys. Lett. 98, 033101 (2011)
- [40] M. Krawiec, *Functionalization of group-14 two-dimensional material*, Journal of Physics: Condensed Matter 30, 233003 (2018)
- [41] C. Liu, T. Liu, Z. Zhang *et al.*, *Understanding epitaxial growth of two-dimensional materials and their homostructures*, Nature Nanotechnology 19, 907–918 (2024)

- [42] X. Liu, G. Sun, P. Chen *et al.*, *High-performance asymmetric electrodes photodiode based on Sb/WSe₂ heterostructure*, Nano Research 12, 339-344 (2019)
- [43] R. Cecchini, C. Martella, C. Weimer *et al.*, *Vapor phase epitaxy of antimonene-like nanocrystals on germanium by an MOCVD process*, Applied Surface Science 535, 147729 (2021)
- [44] S. Kuriakose, S. K. Jain, S. A. Tawfik *et al.*, *Monocrystalline Antimonene Nanosheets via Physical Vapor Deposition*, Advanced Materials Interfaces 7, 24, 2001678 (2020)
- [45] C. L. Xue, S. C. Li, *Recent progress on antimonene: from theoretical calculation to epitaxial growth*, Jpn. J. Appl. Phys. 60 SE0805 (2021)
- [46] T. Lei, C. Liu, J. L. Zhao *et al.*, *Electronic structure of antimonene grown on Sb₂Te₃ (111) and Bi₂Te₃ substrates*, J. Appl. Phys. 119, 015302 (2016)
- [47] R. Flammini, S. Colonna, C. Hogan *et al.*, *Evidence of β -antimonene at the Sb/Bi₂Se₃ Interface*, Nanotechnology 29, 065704 (2018)
- [48] K. Holtgrewe, S. K. Mahatha, P. M. Sheverdyaeva *et al.*, *Topologization of β -antimonene on Bi₂Se₃ via proximity effects*, Scientific Reports 10, 14619 (2020)
- [49] Y. Shao, Z. L. Liu, C. Cheng *et al.*, *Epitaxial Growth of Flat Antimonene Monolayer: A New Honeycomb Analogue of Graphene*, Nano Lett. 18, 3, 2133–2139 (2018)
- [50] Y. H. Mao, L. F. Zhang, H. L. Wang *et al.*, *Epitaxial growth of highly strained antimonene on Ag(111)*, Front. Phys. 13(3), 138106 (2018)
- [51] P. Zhang, C. Ma, S. Sheng *et al.*, *Absence of topological β -antimonene and growth of α -antimonene on noble metal Ag(111) and Cu(111) surfaces*, Physical Review Materials 6, 074002 (2022)
- [52] T. Niu, W. Zhou, D. Zhou *et al.*, *Modulating Epitaxial Atomic Structure of Antimonene through Interface Design*, Advanced Materials 31, 29, 1902606 (2019)
- [53] S. Y. Zhu, Y. Shao, E. Wang *et al.*, *Evidence of Topological Edge States in Buckled Antimonene Monolayers*, Nano Lett. 19, 6323–6329 (2019)
- [54] T. Niu, W. Zhou, D. Zhou *et al.*, *Modulating Epitaxial Atomic Structure of Antimonene through Interface Design*, Adv. Mater. 31, 1902606 (2019)
- [55] M. Jałochowski, M. Krawiec, *Antimonene on Pb quantum wells*, 2D Mater. 6 045028 (2019)

- [56] T. Markl, P. J. Kowalczyk, M. Le Ster *et al.*, *Engineering multiple topological phases in nanoscale Van der Waals heterostructures: realisation of α -antimonene*, 2D Mater. 5, 011002 (2018)
- [57] M. Fortin-Deschenes, R. M. Jacobberger, C. A. Deslauriers *et al.*, *Dynamics of Antimonene–Graphene Van Der Waals Growth*, Adv. Mater. 31, 1900569 (2019)
- [58] D. M. Huang, X. Wu, K. Chang *et al.*, *Strain Effects in Twisted Spiral Antimonene*, Adv. Sci. 10, 2301326 (2023)
- [59] T. Niu, Q. Meng, D. Zhou *et al.*, *Large-Scale Synthesis of Strain-Tunable Semiconducting Antimonene on Copper Oxide*, Adv. Mater. 32, 1906873 (2020)
- [60] P. Xiao, J. Li, D. Pan *et al.*, *Twist-Dependent Semiconductor-to-Metal Transition in Epitaxial Bilayer α -Antimonene*, Nano Lett. 25, 3166–3172 (2025)
- [61] Y. Xu, B. Peng, H. Zhang *et al.*, *First-principle calculations of optical properties of monolayer arsenene and antimonene allotropes*, Ann. Phys. 529, 4, 1600152 (2017)
- [62] D. Singh, S. K. Gupta, Y. Sonvane *et al.*, *Antimonene: a monolayer material for ultraviolet optical nanodevices*, J. Mater. Chem. C 4, 6386 (2016)
- [63] H. Lu, J. Gao, Z. Hu *et al.*, *Biaxial strain effect on electronic structure tuning in antimonene-based van der Waals heterostructures*, RSC Adv. 6, 102724 (2016)
- [64] A. N. Rudenko, M. I. Katsnelson, R. Roldan, *Electronic properties of single-layer antimony: Tight-binding model, spin-orbit coupling, and the strength of effective Coulomb interactions*, PHYSICAL REVIEW B 95, 081407(R) (2017)
- [65] Y. Wang, P. Huang, M. Ye *et al.*, *Many-body Effect, Carrier Mobility, and Device Performance of Hexagonal Arsenene and Antimonene*, Chem. Mater. 29, 2191–2201 (2017)
- [66] Y. Liu, T. Wang, J. Robertson *et al.*, *Band Structure, Band Offsets, and Intrinsic Defect Properties of Few-Layer Arsenic and Antimony*, J. Phys. Chem. C 124, 7441–7448 (2020)
- [67] O. U. Akturk, E. Akturk, S. Ciraci, *Effects of adatoms and physisorbed molecules on the physical properties of antimonene*, PHYSICAL REVIEW B 93, 035450 (2016)
- [68] L. F. Yang, Y. Song, W. B. Mi *et al.*, *Prediction of spin-dependent electronic structure in 3d-transition-metal doped antimonene*, Appl. Phys. Lett. 109, 022103 (2016)
- [69] S. Dai, W. Zhou, Y. Liu *et al.*, *Tunable electronic and magnetic properties of antimonene system via Fe doping and defect complex: A first-principles perspective*, Applied Surface Science 448 (2018) 281–287

- [70] C. He, M. Cheng, W. Zhang, *Tunable electronic and magnetic properties of transition metals doped antimonene: a first-principles study*, Mater. Res. Express 5, 065059 (2018)
- [71] S. Dai, Y. L. Lu, P. Wu, *Tuning electronic, magnetic and optical properties of Cr-doped antimonene via biaxial strain engineering*, Applied Surface Science 463, 492–497 (2019)
- [72] A. Bafekry, M. Ghergherehchi, S. F. Shayesteh, *Tuning the electronic and magnetic properties of antimonene nanosheets via point defects and external fields: first-principles calculations*, Phys. Chem. Chem. Phys., 21, 10552 (2019)
- [73] X. Tang, L. Hu, T. Fan, *et al.*, *Robust Above-Room-Temperature Ferromagnetism in Few-Layer Antimonene Triggered by Nonmagnetic Adatoms*, Adv. Funct. Mater. 29, 1808746 (2019)
- [74] S. Murakami, *Two-dimensional topological insulators and their edge states*, Journal of Physics: Conference Series 302, 012019 (2011)
- [75] L. Fu, C. L. Kane, *Topological insulators with inversion symmetry*, PHYSICAL REVIEW B 76, 045302 (2007)
- [76] F. C. Chuang, C. H. Hsu, C. Y. Chen *et al.*, *Tunable topological electronic structures in Sb(111) bilayers: A first-principles study*, APPLIED PHYSICS LETTERS 102, 022424 (2013)
- [77] G. Bian, X. Wang, Y. Liu *et al.*, *Interfacial Protection of Topological Surface States in Ultrathin Sb Films*, Physical Review Letters 108, 176401 (2012)
- [78] P. Zhang, Z. Liu, W. Duan *et al.*, *Topological and electronic transitions in a Sb(111) nanofilm: The interplay between quantum confinement and surface effect*, PHYSICAL REVIEW B 85, 201410(R) (2012)
- [79] M. Stróžak, M. Kopciuszynski, A. Stępnia-Dybala *et al.*, *Early Stage of Sb Ultra-Thin Film Growth: Crystal Structure and Electron Band Structure* Condens. Matter 1, 11 (2016)
- [80] G. Pizzi, M. Gibertini, E. Dib *et al.*, *Performance of arsenene and antimonene double-gate MOSFETs from first principles*, Nature Communications 7, 12585 (2016)
- [81] F. Zhang, J. He, Y. Xiang *et al.*, *Semimetal–Semiconductor Transitions for Monolayer Antimonene Nanosheets and Their Application in Perovskite Solar Cells*, Adv. Mater. 30, 1803244 (2018)
- [82] B. Peng, D. Zhang, H. Zhang *et al.*, *The conflicting role of buckled structure in phonon transport of 2D group-IV and group-V materials*, Nanoscale 9, 7397 (2017)
- [83] H. S. Tsai, C. W. Chen, C. H. Hsiao *et al.*, *The advent of multilayer antimonene nanoribbons with room temperature orange light emission*, Chem. Commun. 52, 8409 (2016)

- [84] S. Shukla, R. Sekhar, A. Lath *et al.*, *Investigation of a highly-sensitive aluminum-based plasmonic device using antimonene for sensing applications*, Phys. Scr. 99 025525 (2024)
- [85] Q. H. Phan, Q. T. Dinh, Y. C. Pan *et al.*, *Antimonene-based surface plasmon resonance with antibody S9.6 signal amplification for miRNA detection*, Optics & Laser Technology 171, 110452 (2024)
- [86] E. Bauer, „*Spin-polarized low energy electron microscopy (SPLEEM)*”, Y. Zhu, *Modern Techniques for Characterizing Magnetic Materials*, Kluwer Academic Publishers, Boston, p. 361 (2005)
- [87] W. Dietzel, G. Meister, E. Bauer, *Elastic and Inelastic Backscattering of Slow Electrons from Silicon*, Z. Phys. B - Condensed Matter 47, 189-194 (1982)
- [88] H. J. Herlt, R. Feder, G. Meister *et al.*, *Experiment and theory of the elastic electron reflection coefficient from tungsten*, Solid State Communications 38, 973-976 (1981)
- [89] W. Teliëps, E. Bauer, *An analytical reflection and emission UHV surface electron microscope*, Ultramicroscopy 17, 57-65 (1985)
- [90] K. Grzelakowski, T. Duden, E. Bauer, *et al.*, *A New Surface Microscope For Magnetic Imaging*, IEEE transactions on magnetics 30, 4500 (1994)
- [91] T. Duden, E. Bauer, *A compact electron-spin-polarization manipulator*, Rev. Sci. Instrum. 66, 2861–2864 (1995)
- [92] M. Gołębiowski, *Praca inżynierska: Wykonanie komórki efuzyjnej oraz kalibracja szybkości osadzania warstw Fe w mikroskopie SPLEEM*, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej (2020)
- [93] E. Bauer, *Surface Microscopy with Low Energy Electrons*, Springer New York (2016)
- [94] L. H. Veneklasen, *The continuing development of low energy electron microscopy for characterizing surfaces*, Review of Scientific Instruments 63, 5513 (1992)
- [95] M. Gołębiowski, *Praca magisterska: Układy warstwowe antymonen/Au/Fe/Au – wzrost, morfologia i struktura krystalograficzna*, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej (2021)
- [96] P. Adamec, E. Bauer, B. Lencova, *Compact low-energy electron microscope for surface imaging*. Rev. Sci. Instrum. 69, 3583–3787 (1998)
- [97] L. H. Veneklasen, *Design of a spectroscopic low energy electron microscope*, Ultramicroscopy 36, 76 (1991)

- [98] E. Bauer, *Spin-polarized Low Energy Electron Microscopy*; rozdział z: *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials* (H. Kronmüller, S. Parkin, R. Wiesendanger, G. Guntherodt) (2007)
- [99] T. Duden, E. Bauer, *Spin Polarized Low Energy Electron Microscopy*, Surface Review and Letters 5, 1213 (1998)
- [100] S. Nishigaki, S. Kanai, *Optimization of the Herzog correction in the hemispherical deflector analyzer*, Review of Scientific Instruments 57, 225 (1986)
- [101] E. Bauer, *Low energy electron microscopy*, Rep. Prog. Phys. 57, 895 (1994)
- [102] M. S. Altman, *Trends in low energy electron microscopy*, J. Phys.: Condens. Matter 22, 084017 (2010)
- [103] W. F. Chung, M. S. Altman, *Step contrast in low energy electron microscopy*, Ultramicroscopy 74, 237-246 (1998)
- [104] T. Duden, E. Bauer, *Spin-polarized low energy electron microscopy of ferromagnetic layers*, Journal of Electron Microscopy 47(5): 379-385 (1998)
- [105] N. Rougemaille, A.K. Schmid, *Magnetic imaging with spin-polarized low-energy electron microscopy*, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 50, 20101 (2010)
- [106] ELMITEC Elektronenmikroskopie GmbH, *Manual Low Energy Electron Microscope Model LEEM III Version V1.5*
- [107] T. Jaroach, M. Krawiec, R. Zdyb, *Layered heterostructure of planar and buckled phases of silicene*, 2D Materials 8, 035038 (2021)
- [108] R. Zdyb, K. Palotas, E. Simon *et al.*, *Tuning Ferromagnetism in a Single Layer of Fe above Room Temperature*, Materials 15 (3), 1019 (2022)
- [109] H. Zhang, T. Pincelli, C. Jozwiak *et al.*, *Angle-resolved photoemission spectroscopy*, Nature Reviews Methods Primers 2, 54 (2022)
- [110] M. Kopciuszyński, *xRHEED: An xarray-based toolkit for RHEED image analysis*, <https://doi.org/10.5281/zenodo.17099751> (2025)
- [111] R. Cortenraad, S. N. Ermolov, A. W. Denier van der Gon, *et al.*, *Cleaning Procedure for Single-Crystal Tungsten Substrates*, Inorganic Materials 37, 7, 673–677 (2001)
- [112] R. Cortenraad, S. N. Ermolov, V. N. Semenov *et al.*, *Growth, characterisation and surface cleaning procedures for high-purity tungsten single crystals*, Journal of Crystal Growth 222, 154–162 (2001)

- [113] Kh. Zakeri, T. R. F. Peixoto, Y. Zhang *et al.*, On the preparation of clean tungsten single crystals, *Surface Science* 604, L1–L3 (2010)
- [114] H. Pinkvos, H. Poppa, E. Bauer *et al.*, *Spin-polarized low-energy electron microscopy study of the magnetic microstructure of ultra-thin epitaxial cobalt films on W(110)*, *Ultramicroscopy* 47, 339-345 (1992)
- [115] M. Suzuki, K. Nakamura, T. Yasue *et al.*, *Spin direction, quantum size effects, layer stacking, and microstructure of ultrathin Co films on W(110)*, *PHYSICAL REVIEW B* 111, 054405 (2025)
- [116] H. Knoppe, E. Bauer, *Electronic structure of ultrathin cobalt films on W(110)*, *Physical Review B* 48, 1794 (1993)
- [117] T. Duden, R. Zdyb, M. S. Altman *et al.*, *Micromagnetic and microcrystalline structure of ultrathin Co layers on W single crystal surfaces*, *Surface Science* 480, 145-152 (2001)
- [118] E. Bauer, T. Duden, H. Pinkvos *et al.*, *LEEM studies of the microstructure and magnetic domain structure of ultrathin films*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 156, 1-6 (1996)
- [119] T. Duden, E. Bauer, *Magnetization Wrinkle in Thin Ferromagnetic Films*, *Phys. Rev. Lett.* 77, 2308 (1996)
- [120] T. Scheunemann, R. Feder, J. Henk *et al.*, *Quantum well resonances in ferromagnetic Co films*, *Solid State Communications* 104, 12, 787-792 (1997)
- [121] M. Pratzer, H. J. Elmers, *Heteroepitaxial growth of Co on W, 110... investigated by scanning tunneling microscopy*, *PHYSICAL REVIEW B* 67, 153405 (2003)
- [122] M. Pratzer, H. J. Elmers, *Structure and electronic properties of ultrathin Co films on W(110)*, *Surface Science* 550, 223–232 (2004)
- [123] M. Pratzer, H. J. Elmers, *Scanning tunneling spectroscopy of dislocations in ultrathin fcc and hcp Co films*, *PHYSICAL REVIEW B* 72, 035460 (2005) *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 313*, 219 (1993)
- [124] H. Poppa, H. Pinkvos, K. Wurm *et al.*, *Spin Polarized Low Energy Electron Microscopy (SPLEEM) of single and combined layers of Co, Cu, and Pd on W(110)*, *MRS Online Proceedings Library* 313, 219–226 (1993)
- [125] D. Zhong, K. L. Seyler, X. Linpeng *et al.*, *Layer-resolved magnetic proximity effect in van der Waals heterostructures*, *Nature Nanotechnology* 15, 187–191 (2020)
- [126] J. Chang, *Novel Antimonene Tunneling Field-Effect Transistors Using Abrupt Transition of Semiconductor to Metal in Monolayer and Multilayer Antimonene Heterostructure*, *Nanoscale* 10, 13652-13660 (2018)

- [127] K. Miki, Y. Morita, H. Tokumoto *et al.*, *Real-time observation of the Si(111)'(7 × 7)-(1 × 1) phase transition by scanning tunneling microscopy*, Ultramicroscopy 42-44, 851-857 (1992)
- [128] D. Grozea, E. Bengu, L. D. Marks, *Surface phase diagrams for the Ag–Ge(111) and Au–Si(111) systems*, Surface Science 461, 23–30 (2000)
- [129] E. A. Khramtsova, H. Sakai, K. Hayashi *et al.*, *One monolayer of gold on an Si(111) surface: surface phases and phase transitions*, Surface Science 433–435, 405–409 (1999)
- [130] R. Daudin, T. Nogaret, A. Vaysset *et al.*, *Formation, stability, and atomic structure of the Si(111)-(6 × 6)Au surface reconstruction: A quantitative study using synchrotron radiation*, PHYSICAL REVIEW B 91, 165426 (2015)
- [131] K. Higashiyama, A. Egami, S. Hosoi *et al.*, *Partial Disorder of the Si(111)6 × 6-Au Surface Studied by Scanning Tunneling Microscopy*, Jpn. J. Appl. Phys. 40, 6985–6992 (2001)
- [132] X. Wang, C. Tang, X. Zhou *et al.*, *Theoretical investigating of graphene/antimonene heterostructure as a promising high cycle capability anodes for fast-charging lithium ion batteries*, Applied Surface Science 491, 451-459 (2019)
- [133] X. Chen, Q. Yang, R. Meng *et al.*, *The electronic and optical properties of novel germanene and antimonene heterostructures*, J. Mater. Chem. C 4, 5434 (2016)
- [134] I. N. Yakovkin, N. V. Petrova, *Honeycomb Sb layers on Cu(111) and parities of the surface states*, Physica B: Condensed Matter 667, 415161 (2023)

8. Spis publikacji autora

Opublikowane:

1. M. Łapiński, P. Drózd, **M. Gołębiowski**, P. Okoczuk, J. Karczewski, M. Sobanska, A. Pietruczik, Z. R. Zytkeiwicz, R. Zdyb, W. Sadowski, B. Kościelska, *Thermal Instability of Gold Thin Films*, Coatings, 13, 1306 (2023)
2. A. Stępnia-Dybala, T. Jaroch, M. Krawiec, P. Drózd, **M. Gołębiowski**, R. Zdyb *Peculiar Structural Phase of a Single-Atom-Thick Layer of Antimony*, Nano Letters, 23, 21, 9894–9899 (2023)
3. P. Drózd, **M. Gołębiowski**, R. Zdyb *Quasi-1D Moiré superlattices in self-twisted two-allotropic antimonene heterostructures*, Nanoscale 16, 15960-15966 (2024)
4. T. Jaroch, L. Żurawek-Wycesany, A. Stępnia-Dybala, M. Krawiec, M. Kopciuszynski, P. Drózd, **M. Gołębiowski**, R. Zdyb, *Epitaxial growth of large scale α phase antimonene*, Nano Letters 24, 12469-12475 (2024)
5. P. Drózd, **M. Gołębiowski**, R. Zdyb, *Coexistence of α and β Antimonene Phases on W(110) substrate* The Journal of Physical Chemistry C, 129 (9), 4639-4645 (2025)
6. **M. Gołębiowski**, P. Drózd, R. Zdyb, *Observation of domain morphology in twisted antimonene layers via moiré superlattice contrast with low energy electron microscopy*, Ultramicroscopy 277, 114219 (2025)
7. **M. Gołębiowski**, M. Kopciuszynski, R. Zdyb, P. Wojciechowski, M. Krawiec, *Chemical inertness of planar silicene – The case of oxygen exposure*, Applied Surface Science 728, 166106 (2026)

Etap recenzji:

1. A. V. Popovych, V. D. Popovych, R. Mroczka, P. Dłuzewski, **M. Gołębiowski**, P. Sagan, P. Drózd, Y. V. Pavlovskyy, I. I. Demkiv, R. Zdyb, M. Kuzma, I. D. Stolyarchuk, *Structural, morphological, and compositional evolution of chemically polished CdTe surfaces under heavy Cr⁺ ion implantation*, Applied Surface Science

W przygotowaniu:

1. **M. Gołębiowski**, P. Drózd, M. Jałochowski, M. Kopciuszynski, M. Krawiec, R. Zdyb, *Antimonene on crystalline silicon for solar cells applications*
2. **M. Gołębiowski**, P. Drózd, M. Jałochowski, R. Zdyb, *Multilayer antimonene as metallic back contact for silicon solar cells*
3. **M. Gołębiowski**, P. Drózd, T. Jaroch, R. Zdyb *Epitaxial growth of α -antimonene on ferromagnetic Co substrate*

4. **M. Gołębiowski**, T. Dadiani, P. Drózdź, G. D'Olimpio, C. N. Kuo, W. T. Chen, C. S. Lue, D. W. Boukhvalov, A. Politano, R. Zdyb, *Temperature-Gated Oxygen Chemistry on VSe₂: a Wafer-Compatible Thermal Threshold for Contact Alignment*
5. P. Drózdź, **M. Gołębiowski**, T. Jaroch, A. Stępnia-Dybala, M. Krawiec, R. Zdyb, *Ultrathin ferromagnetic Co film/silicene heterostructure with atomically sharp interface*
6. P. Drózdź, **M. Gołębiowski**, R. Zdyb, *Quantum size effect in twisted α - and β -antimonene heterostructures*