

ROZPRAWA DOKTORSKA

Synteza i właściwości cylindrycznych nanostruktur ZnO/Fe-Ga typu rdzeń-otoczka w eksperymentach transmisyjnej mikroskopii elektronowej

Synthesis and properties of cylindrical ZnO/Fe-Ga core-shell nanostructures in transmission electron microscopy experiments

mgr inż. Wiktoria Zajkowska-Pietrzak

Promotor: dr hab. Sławomir Kret, prof. IFPAN



Praca ta została dofinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki (NCN) OPUS No. 2019/35/B/ST5/03434

Praca doktorska wykonana w ramach Studium Doktoranckiego w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie w Oddziale Środowiskowego Laboratorium 1.4

Warszawa, 2025

Podziękowania

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania promotorowi niniejszej pracy – prof. Sławomirowi Kretowi za stworzenie warunków do wykonania przedstawionych tu badań oraz zaprezentowania ich wyników na licznych konferencjach, a także za wprowadzenie mnie w tajniki licznych technik TEMowych. Z głębi serca dziękuję całemu zespołowi SL 1.4, który z całych sił mnie wspierał zarówno naukowo, jak i rozmową. Szczególne podziękowania należą się Oli Fidler i Kubie Turczyńskiemu, którzy wspięli się na wyżyny cierpliwości i przyjacielskiego wsparcia oraz zawsze gotowych do pomocy w trudnych merytorycznie zagadnieniach dr Ani Kalecie i prof. Piotrowi Dłużewskiemu. Wyrazy wdzięczności kieruję również do dr. Sergieja Krywyiego za wkład w przygotowanie obliczeń FEM; niezbędnej do wykonania przedstawionych tu badań Drużynie FIBowej: Bogusi Kurowskiej, Dorocie Janaszko i Marcie Bilskiej oraz panu Jurkowi Dąbrowskiemu, Mirkowi Kozłowskiemu i Maćkowi Wójcikowi. Zawsze mogłam liczyć na profesjonalne wsparcie ze strony naszego Kierownika, prof. Ryszarda Sobierajskiego oraz ciepłe słowa Doroty Laskowskiej.

Pragnę wyrazić wdzięczność prof. Henrykowi Teisseyre, bez pomocy którego część pracy poświęcona ZnO nie byłaby tak kompleksowo zgleębiona; dr Aleksandrze Wierzbickiej i dr. Jarosławowi Domagale za przeprowadzenie wnikliwych analiz XRD, mgr Ani Reszce, dr. Marcinowi Stachowiczowi i prof. Janowi Suffczyńskiemu za zbadanie własności optycznych wytwarzanych przeze mnie materiałów, a także dr. Tomaszowi Andryszewskiemu, który wykonał ważne obliczenia dotyczące reakcji chemicznych. Niniejsza praca nie mogłaby powstać bez nieocenionego wkładu mgr. Michała Chojnackiego, który przygotował otoczki nanodrutów w licznych procesach oraz dr. Krzysztofa Fronca, który przekazując moc cennych rad wprowadził mnie w tematykę wytwarzania nanodrutów. Wyrazy wdzięczności kieruję również prof. Maciejowi Sawickiemu, który przygotował oraz opracował pomiary SQUID.

I would like to thank Dr Christophe Gatel and Dr Martin Hÿtch for giving me the opportunity to learn and apply the electron holography technique during my rewarding student visit at CEMES in Toulouse, and for their kindness and support throughout my stay. Many thanks to Bérangère Disic for all the help and for a very pleasant time. I would also like to thank Prof. Yasukazu Murakami (Kyushu University) and Dr Hiroto Kasai (Hitachi Ltd.) for fruitful cooperation and for carrying out the 1.2 MV holography measurements of hybrid nanowires.

Nieoceniony wkład w powstanie tej pracy mają moi najbliżsi: najcierpliwszy mąż Tomek, wspaniali i bardzo wspierający Rodzice, Rodzeństwo (Kasiu – Twój wkład to setki godzin coachingu!) oraz zawsze służący wsparciem i dobrym słowem ich Dzieci. Nie mniej serdeczności dostałam od moich przyjaciół: Pauliny, Ewy, Kingi i Kai. Kochani, bez Was by się nie udało!

Abstract

The doctoral dissertation is devoted to experimental investigations of complex hybrid nanostructures, such as ZnO/FeGa core-shell nanowires. It represents an attempt to understand the factors that determine the properties of nanostructures composed of materials with entirely distinct physical characteristics: the piezoelectric, semiconducting ZnO monocrystal core and the magnetostrictive, metallic, polycrystalline Fe-Ga alloy shell. By employing scanning and high-resolution transmission electron microscopy (STEM/HRTEM), the research focuses on individual nanoobjects, thereby enabling a direct correlation between their nanostructural features and physical properties. Consequently, this approach not only leads to new discoveries and broadens the understanding of hybrid nanoobjects interacting with magnetic and electric fields, but also provides insights into prospective directions for the technological development of similar heterostructures.

In the presented work, a unique growth system for ZnO nanowires (NWs) was designed. Its architecture enables the implementation of a modified carbothermal process based on the oxidation of zinc vapor, produced during the procedure, by a CO/CO₂ gas mixture (instead of oxygen, as in the classical version of the carbothermal process). On the basis of theoretical calculations of chemical reactions combined with SEM (scanning electron microscopy) morphological imaging, the ZnO NW growth process was optimized. The material was characterized using TEM, XRD (X-Ray diffraction), CL (cathodoluminescence), and PL (photoluminescence) techniques, which confirmed its exceptionally high quality and demonstrated the effectiveness of the modified carbothermal method. A several-nanometer-thick ZnAl₂O₄ interlayer was observed and characterized between the sapphire substrate and the ZnO NWs. The mechanism of interlayer growth was explained as a solid-gas reaction, upon which the ZnO NW growth takes place. The beneficial role of the spinel phase in reducing the lattice mismatch between the nanowires and the substrate was confirmed.

Using FIB (Focused Ion Beam) techniques, a procedure was developed for fabricating a microdevice dedicated to the investigation of individual ZnO nanowires (NWs) on MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) chips *in-situ* within a TEM, including the formation of ohmic contacts. The piezoelectric properties of ZnO NWs were examined both quantitatively and qualitatively using two complementary techniques. Based on analyses of zero-order Laue zones in 4D STEM diffraction images, three-dimensional strain maps were calculated for ZnO NW projections in real space. The strain induced by an applied electric bias was determined with the aid of custom-designed Python software. The origin of the measured strain was attributed to thermal expansion and the inverse piezoelectric phenomenon, which were further investigated using *in-situ* off-axis electron holography. This technique enabled the observation of charge accumulation in ZnO NWs caused by its deformation. An explanation of this phenomenon has been proposed in terms of a local piezoelectric effect. The piezoelectric examinations were compared with FEM (finite element method) simulations, demonstrating consistency between experimental and theoretical approaches. Furthermore, a hypothesis was proposed to explain the “burnout” of nanowires at unusually low temperatures. Its main premises include a reduction of the melting point at the nanoscale and a local increase in current density (leading to Joule heating) caused by charge accumulation.

Hybrid ZnO/Fe-Ga core-shell nanowires (H-NWs) were fabricated using the magnetron sputtering technique. The chemical composition of the Fe-Ga system was analysed by means of EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy) mapping, which revealed the absence of elemental segregation within the shells. The texture of the polycrystalline Fe-Ga shells was correlated with the orientation of the ZnO core. It was established that individual shell grains exhibit a monocrystalline structure. Two complementary approaches were employed to examine their

texture: a statistical analysis based on diffraction patterns and direct observations of individual grains using HRTEM technique. On this basis, the probability of specific texture orientations was determined for the various observed crystallographic phases. The chemical composition and structural characteristics of the shell suggest that the material exhibits magnetostrictive properties.

Prototype H-NWs were synthesized, and a method for fabricating ohmic contacts to MEMS chips using a tungsten–carbon composite was developed. A multi-step procedure for producing microscale piezoelectric–magnetostrictive systems intended for further TEM studies on MEMS chips was successfully established. Based on FEM simulations, conclusions were drawn regarding the preparation of an optimal H-NW geometry that would maximize the coupling of both effects. Attempts were made to visualize the magnetostrictive phenomenon in TEM using a carbon-film-supported grid and the magnetic field of the objective lens in Lorentz imaging mode. However, the observed effects of the relatively weak magnetic field did not allow quantitative evaluation of the phenomenon, as the measured changes in the free-standing H-NW dimensions were minor and within the measurement uncertainty range.

The considerations presented in the dissertation, particularly the FEM calculations, clearly demonstrate that investigations into the coupling between magnetostriction and piezoelectricity are highly promising. The research outcomes indicate pathways for improving H-NW structures through the optimization of geometry, fabrication techniques, and methodologies for probing individual nano-objects using advanced TEM approaches. In particular, an original strategy was proposed for the quantitative analysis of strain employing 4D STEM mapping based on Laue zone position analysis. Furthermore, it was shown that highly sensitive electron holography enables direct and quantitative determination of local electric and magnetic potentials with nanometer-scale resolution both within and in the proximity of nano-objects. On the other hand, inhomogeneities in charge distribution were observed in ZnO NWs exhibiting a nearly perfect crystal structure, which are attributed to distortions in the geometry of the nanoobjects. These findings highlight the complexity of defining the physical properties of such systems, which explains both the limited number of reports in the literature and the significant variability among them.

Streszczenie

Praca doktorska została poświęcona badaniom eksperymentalnym nad złożonymi hybrydowymi nanostrukturami, takimi jak nanodruty rdzeń–otoczka ZnO/FeGa. Jest to próba zrozumienia, jakie czynniki determinują własności nanostruktur opartych na połączeniu materiałów o całkowicie odmiennych cechach fizycznych: piezoelektrycznego, półprzewodnikowego monokryształu ZnO oraz magnetystrycyjnej, metalicznej i polikrystalicznej otoczki stopu Fe-Ga. Dzięki zastosowaniu skaningowej oraz wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (STEM/HRTEM) przedmiotem badań są pojedyncze obiekty, co pozwala na bezpośrednie powiązanie ich cech nanostrukturalnych z własnościami fizycznymi. W rezultacie prowadzi to również do nowych odkryć oraz poszerza wiedzę na temat oddziaływania hybrydowych nanoobjektów z polem magnetycznym i elektrycznym, a także dostarcza wskazówek dotyczących dalszych kierunków rozwoju technologii tego typu heterostruktur.

W niniejszej pracy zaprojektowano unikatowy układ wzrostu ND (nanodrutów) ZnO. Jego architektura pozwala na przeprowadzenie zmodyfikowanego procesu karbotermalnego opartego na utlenianiu par cynku powstałych w trakcie procesu mieszaną gazów CO/CO₂ (zamiast tlenem, jak w przypadku klasycznej wersji procesu). W oparciu o teoretyczne obliczenia reakcji chemicznych oraz obrazowanie morfologii SEM możliwe było zoptymalizowanie procesu wzrostu ND ZnO. Przeprowadzono charakteryzację materiału technikami TEM, XRD (dyfraktometria rentgenowska, ang. *X-Ray diffraction*), CL (katodoluminescencja, ang. *cathodoluminescence*) oraz PL (fotoluminescencja, ang. *photoluminescence*), które potwierdziły jego bardzo wysoką jakość i wskazały na skuteczność zmodyfikowanej techniki karbotermalnej. Zaobserwowano i scharakteryzowano kilkunanometrową warstwę ZnAl₂O₄ między podłożem szafirowym a ND ZnO. Wyjaśniono mechanizm wzrostu warstwy jako produktu reakcji ciało stałe-gaz, na powierzchni którego odbywa się wzrost ND. Potwierdzono pozytywną rolę spinelu w redukcji niedopasowań ND i podłoża.

Za pomocą technik FIB (ang. *focused ion beam*) opracowano procedurę wytworzenia mikrouządzenia do badań pojedynczych ND ZnO na chipach MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) *in-situ* w TEM, z uwzględnieniem wytworzenia kontaktów omowych. Ilościowo i jakościowo zbadano własności piezoelektryczności ND ZnO dwoma technikami. Na podstawie analiz zerowego okręgu Lauego na obrazach dyfrakcyjnych 4D STEM obliczono mapy odkształceń w trójwymiarowej przestrzeni rzeczywistej dla projekcji ND ZnO. Odkształcenie pod wpływem przykładanego napięcia elektrycznego było wyznaczane przygotowanym na te potrzeby oprogramowaniem w języku Python. Przyczynę wyznaczonego odkształcenia określono jako rozszerzalność termiczna oraz efekt odwrotny piezoelektryczny, co zbadano za pomocą elektronowej holografii pozaosiowej *in-situ*. Również dzięki zastosowaniu tej techniki możliwe było zaobserwowanie nagromadzenia ładunku w ND pod wpływem odkształcenia. Zaproponowano wytłumaczenie tego zjawiska lokalnym zjawiskiem piezoelektrycznym. Badania dotyczące piezoelektryczności porównano z modelami FEM (metoda elementów skończonych, ang. *finite element method*) i wykazano zgodność podejścia eksperymentalnego i teoretycznego. Zaproponowano hipotezę, która tłumaczy „przepalanie” ND w nietypowo niskich temperaturach. Jej głównymi założeniami są: obniżenie temperatury topnienia w skali „nano” oraz lokalne zwiększanie gęstości prądu (powodującego grzanie) wywołane nagromadzeniem ładunku.

Wytworzono hybrydowe nanodruty (H-ND) typu rdzeń-otoczka ZnO/Fe-Ga techniką napyłania magnetronowego. Przeprowadzono analizę chemiczną składu układu Fe-Ga techniką mapowania EDX (spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energetyczną ang. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) i stwierdzono brak segregacji pierwiastkowej składu w otoczkach. Teksturę polikrystalicznych otoczek Fe-Ga skorelowano z orientacją rdzenia. Stwierdzono, że pojedyncze

ziarna otoczki są monokrystaliczne. Zastosowano dwa podejścia do zbadania ich tekstury: statystyczne – na podstawie obrazu dyfrakcyjnego oraz obserwacje pojedynczych ziaren w HR-TEM. Na tej podstawie opisano prawdopodobieństwo kierunku tekstury ziaren dla różnych obserwowanych faz krystalograficznych. Skład chemiczny i struktura otoczki pozwalają przypuszczać, że materiał ten jest magnetostrykcyjny.

Zsyntetyzowano prototypowe H-ND oraz opracowano sposób wykonywania kontaktów omowych do chipów MEMS z wykorzystaniem kompozytu wolfram-węgiel. Z sukcesem opracowano wieloetapową procedurę wytwarzania mikrometrycznych układów piezoelektryczno-magnetostrykcyjnych do dalszych badań w TEM na chipach MEMS. Na podstawie symulacji FEM wyciągnięto wnioski w kontekście przygotowania optymalnej geometrii układu H-ND, która zapewni jak najsilniejsze sprzężenie obu efektów. Przeprowadzono próby zobrazowania zjawiska magnetostrykcyjnego w TEM na siatce z błonką węglową z wykorzystaniem pola magnetycznego soczewki obiektywu w trybie obrazowania Lorentza. Zaobserwowane efekty oddziaływania stosunkowo niewielkiego pola magnetycznego nie pozwalają jednak na ilościowe oszacowanie zjawiska, ponieważ zaobserwowana zmiana rozmiaru swobodnego H-ND jest nieduża i w granicach błędu pomiarowego.

Przedstawione rozważania, w szczególności obliczenia FEM, jasno wskazują, że badania sprzężenia magnetostrykcji i piezoelektryczności są bardzo obiecujące. Wyniki badań wskazują sposoby udoskonalenia struktur H-ND poprzez optymalizację geometrii, technologii oraz metodologii badania pojedynczych nanoobjektów z wykorzystaniem zaawansowanych technik TEM. W szczególności zaproponowano oryginalne podejście do ilościowej analizy odkształcenia z wykorzystaniem mapowania 4DSTEM w oparciu o analizę położenia okręgu Lauego. Wykazano ponadto, że wysokoczuła holografia elektronowa umożliwi bezpośrednie, ilościowe określanie lokalnego potencjału elektrycznego i magnetycznego z rozdzielczością nanometryczną w obrębie oraz w sąsiedztwie nanoobjektów. Z drugiej strony zaobserwowano niejednorodności w rozmieszczeniu ładunku w ND ZnO o perfekcyjnej strukturze krystalicznej, które wiążemy z zaburzeniami geometrii nanoobjektów. Wskazują one, jak skomplikowane jest określanie własności fizycznych tego typu, co tłumaczy niedużą ilość doniesień na ten temat, a także ich znaczny rozrzut.

Cel Rozprawy

Motywacja i kontekst badań

Miniaturyzacja urządzeń jest procesem stale cieszącym się szerokim zainteresowaniem zarówno naukowców, jak i technologów. Prezentowane w Rozprawie badania są interdyscyplinarne i wpisują się w następujące obszary nauki i technologii:

- Nanomateriały i nanotechnologia – zagadnienia związane z syntezą i charakteryzacją hybrydowych nanostruktur;
- Fizyka ciała stałego – zrozumienie i eksperymentalne zweryfikowanie zjawisk oraz własności na poziomie atomowym;
- Inżynieria materiałowa – analiza zagadnień związanych z defektami, granicami faz, a także interfejsami oraz ich wpływ na jakość i własności wytwarzanych struktur;
- Mikroskopia TEM – rozwój metod badawczych poprzez projektowanie i opracowywanie metod *in-situ*, wieloetapowe zautomatyzowane analizy oryginalnego podejścia do mapowania deformacji 4DSTEM, a także zastosowanie zaawansowanych metod holografii elektronowej.

Mimo że badania mają charakter podstawowy, stanowią wartościową podstawę do aplikacyjnych badań w przyszłości. Hybrydowe nanostruktury, oparte o piezoelektryczny rdzeń (wykonany z biokompatybilnego tlenku cynku) oraz magnetostrykcyjną otoczkę ze stopu żelazo-gal mają duży potencjał aplikacyjny w dziedzinach takich jak:

- Nanosensoryka – wytwarzanie wysokoczułych detektorów pól magnetycznych i elektrycznych;
- Mikro- i nano-robotyka – mechaniczne sterowanie deformacją za pomocą pól magnetycznych oraz elektrycznych;
- Nano- magazyny energii – generowanie odkształceń z powszechnie obecnych w środowisku pól elektromagnetycznych i kumulowanie energii w formie mechanicznej (odkształcenia);
- Nanoelektronika – konstruowanie mikro- i nano-urządzeń opartych o sprzężenie zjawisk piezoelektrycznego i magnetostrykcyjnego.

Cele badawcze

W ramach badań przedstawionych w niniejszej pracy postawiono następujące cele badawcze:

- Synteza wysokiej jakości nanodrutów ZnO, przeprowadzenie ich charakteryzacji pod kątem przydatności do dalszych etapów pracy, a także zaprojektowanie układu wzrostu pozwalającego na systematyczne, zoptymalizowane i powtarzalne procesy hodowania nanodrutów ZnO.
- Zbadanie interfejsów między podłożem a buforem wzrostu oraz buforem a nanodrutami ZnO. Zidentyfikowanie oraz zaproponowanie przyczyny obecności bufora (spinelu). Przeprowadzenie charakteryzacji chemicznej i strukturalnej spinelu, przeanalizowanie jej wpływu na jakość hodowanych ND ZnO ze szczególnym uwzględnieniem dopasowań strukturalnych.
- Wykonanie mikrourządzenia do badań *in-situ* TEM: zaprojektowanie procesu technologicznego poprzez zaadaptowanie dostępnych technik FIB; zoptymalizowanie

procedury, wybór odpowiedniego materiału do kontaktowania ND, próba wytworzenia kontaktów omowych.

- Zaprojektowanie eksperymentu *in-situ* TEM pozwalającego na zbadanie zjawiska piezoelektryczności w ND ZnO; wybranie odpowiednich technik mikroskopowych do tego celu.
- Zaproponowanie oryginalnego podejścia do analizy zagadnienia odkształceń ND. Stworzenie narzędzi do opracowania danych, obejmujących zautomatyzowany *image processing*. Porównanie otrzymanych wyników z modelem teoretycznym FEM.
- Wytworzenie hybrydowych nanodrutów typu rdzeń-otoczka opartych na rdzeniach ZnO. Scharakteryzowanie chemiczne (oszacowanie składu i jednorodności) oraz strukturalne otoczek. Przeanalizowanie zagadnienia roli rdzenia jako podłoża do wzrostu otoczki. Ocena, czy na podstawie badań dotyczących składu i struktury, materiał otoczek jest obiecujący pod kątem własności magnetostrykcyjnych.
- Sprawdzenie możliwości pokazania efektu magnetostrykcyjnego otoczek hybrydowych nanodrutów w pomiarach TEM. Porównanie obserwacji z modelem teoretycznym FEM. Zaproponowanie wytycznych dotyczących projektowania hybrydowych nanodrutów, tak aby zmaksymalizować ich potencjał piezoelektryczno-magnetostrykcyjny.

Potencjalny wkład w dziedzinę i wiedzę naukową

- Zrozumienie i ilościowe opisanie procesów fizyko-chemicznych zachodzących w zaprojektowanym na potrzeby zmodyfikowanej techniki karbotermalnej układzie wzrostu ND ZnO. Wskazanie mechanizmów determinujących jakość i doskonałość krystalograficzną nanostruktur, a także ich własności optycznych.
- Wyjaśnienie roli warstwy buforowej (spinelu $ZnAl_2O_4$) w procesach wzrostu ND ZnO na podłożach szafirowych o różnych orientacjach. Poszerzenie wiedzy o atomowych mechanizmach dopasowania sieciowego na granicach faz w układach o dużym niedopasowaniu sieciowym.
- Bezpośrednie obserwacje zjawiska piezoelektrycznego na pojedynczym nanodrucie w warunkach *in-situ* TEM z wykorzystaniem wysokoczułej pozaosiowej holografii elektronowej oraz nanodyfrakcji 4DSTEM. Możliwość weryfikacji modeli teoretycznych opisujących piezoelektryczność w zależności od geometrii nanostruktury.
- Opracowanie nowych algorytmów do ilościowej, zautomatyzowanej analizy obrazów nanodyfrakcji elektronowej.
- Przedstawienie nowej wiedzy odnośnie roli rdzenia ZnO jako podłoża do wzrostu otoczki magnetostrykcyjnej.
- Porównanie eksperymentów *in-situ* TEM z obliczeniami FEM, co daje możliwości rozwijania modeli opisujących właściwości sprzężonych układów na poziomie nanostruktur.

Spis treści

Podziękowania	
Abstract.....	
Streszczenie	
Cel Rozprawy	
Spis treści	
Rozdział I Wstęp teoretyczny Materiały i metodologia.....	1
1. Tlenek cynku jako piezoelektryczny rdzeń nanodrutów	2
1.1 Podstawowe własności ZnO, pojęcie nanostruktur.....	2
1.2 Struktura krystaliczna	2
1.3 Piezoelektryczność ZnO.....	3
1.4 Metody otrzymywania nanodrutów ZnO	5
1.5 Spinel ZnAl ₂ O ₄	7
2. Stop Fe-Ga jako magnetostrykcyjna otoczka nanodrutów.....	9
2.1 Zjawisko magnetostrykcji.....	9
2.2 Struktura Fe-Ga	12
2.3 Przyczyna magnetostrykcji w Fe-Ga.....	15
Rozdział II Techniki badawcze.....	17
3. Techniki wytwarzania hybrydowych nanodrutów.....	18
3.1 Karbotermalna synteza nanodrutów ZnO	18
3.2 Techniki otrzymywania otoczki Fe-Ga: osadzanie magnetronowe.....	20
4. Techniki charakteryzacji nanodrutów	22
4.1 Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa	22
4.1.1 TEM – zarys techniki	22
4.1.2 Oddziaływanie elektronów z materią.....	23
4.1.3 Obrazowanie wiązką równoległą TEM – przestrzeń rzeczywista	24
4.1.4 Obrazowanie wiązką równoległą TEM – przestrzeń odwrotna.....	26
4.1.5 Obraz skaningowy (STEM).....	30
4.1.6 Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energetyczną (EDX).....	33
4.1.7 Holografia pozaosiowa.....	34
4.1.8 Wyposażenie mikroskopu TEM.....	39
4.2 Metoda elementów skończonych (FEM).....	41
4.3 Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (SEM).....	43
4.3.1 Podstawy SEM	43
4.3.2 Focused Ion Beam (FIB)	45

4.4	Pozostałe techniki.....	46
4.4.1	Katodoluminescencja (CL), fotoluminescencja (PL).....	46
4.4.2	Dyfraktometria rentgenowska (XRD)	48
Rozdział III Wyniki eksperymentalne		50
5.	Krystalizacja ND ZnO.....	51
5.1	Zasadnicze etapy zmodyfikowanego sposobu krystalizacji zorientowanych ND ZnO	51
5.2	Analiza przebiegu procesu wzrostu ND ZnO	53
5.3	Realizacja procesu wzrostu ND ZnO.....	55
5.4	Analiza morfologiczna	58
5.4.1	Wpływ masy wsadu.....	59
5.4.2	Wpływ temperatury procesu	61
5.4.3	Wpływ czasu procesu	63
5.4.4	Porównanie wpływu masy wsadu, temperatury procesu i czasu grzania	65
5.4.5	Wpływ sposobu nagrzewania na proces.....	66
5.5	Charakterystyka strukturalna ND ZnO.....	71
5.5.1	TEM.....	71
5.5.2	Badania XRD, CL, PL.....	76
5.6	Spinel ZnAl ₂ O ₄	81
5.6.1	Skład chemiczny warstwy spinelu.....	81
5.6.2	Warstwa na podłożu a-Al ₂ O ₃	82
5.6.3	Warstwa na podłożu m-Al ₂ O ₃	84
5.7	Wnioski z rozdziału	88
6.	Eksperyment in-situ TEM z ND ZnO	89
6.1	Przygotowanie preparatu do badań z użyciem chipów MEMS.....	89
6.2	Sprzętowa konfiguracja eksperymentu	91
6.3	Opracowanie danych – map.....	94
6.4	Symulacje FEM	106
6.5	Holografia in-situ	109
6.6	Wnioski z rozdziału	118
7.	Charakteryzacja otoczek Fe-Ga.....	119
7.1	Analiza EDX.....	120
7.2	Analiza strukturalna TEM otoczek	124
7.2.1	Określenie dominujących cech morfologicznych i krystalograficznych otoczki.....	125
7.2.2	Modele granicy rdzeń-ziarna otoczki na podstawie obrazów HRTEM	137
7.3	Wnioski z rozdziału	141
8.	Eksperymenty z otoczkami Fe-Ga.....	142

8.1 Magnetyzm otoczek Fe-Ga.....	143
8.2 Symulacje FEM.....	146
8.3 Próby obserwacji magnetostrykcji.....	150
8.4 Wnioski z rozdziału.....	151
9. Wnioski końcowe	153
10. Bibliografia.....	155
11. Lista moich publikacji	166

Rozdział I

Wstęp teoretyczny Materiały i metodologia

1. Tlenek cynku jako piezoelektryczny rdzeń nanodrutów

1.1 Podstawowe własności ZnO, pojęcie nanostruktur

Tlenek cynku jest niezwykle ważnym materiałem, znajdującym zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu, medycyny, technologii czy nauki. Już w starożytności znany był dobroczynny wpływ tego związku na skórę człowieka¹, zaś w epoce średniowiecza w Europie oraz Centralnej Azji używano tlenku cynku do produkcji mosiądzu². W XVIII wieku rozpoczęto powszechne stosowanie go jako pigmentu do akwareli, później również farb olejnych³. Obecnie, ZnO znajduje szerokie zastosowanie jako dodatek przy produkcji ceramiki, szkła, gumy, cementu, lubrykantów, klejów, plastików, uszczelniaczy, barwników, jedzenia, baterii elektrycznych czy środków zmniejszających palność⁴.

Szeroki zakres zastosowań tlenku cynku wynika z wyjątkowych własności fizyczno-chemiczno-mechanicznych tego materiału. ZnO charakteryzuje wysoka ruchliwość elektronów⁵, niski ($\sim 2,0$) współczynnik odbicia⁶ oraz stabilność termiczna, mechaniczna i chemiczna⁷⁻¹⁰. Jednak z punktu widzenia niniejszej pracy najważniejszym wydaje się być fakt, że tlenek cynku posiada duży współczynnik piezoelektryczny ($0,89-1,19 \text{ C/m}^2$)¹¹. Ponadto, ZnO jest półprzewodnikiem o szerokiej, prostej przerwie energetycznej ($3,437 \text{ eV}$ w temperaturze $1,6 \text{ K}$ i $3,370 \text{ eV}$ w 300 K), co czyni go przezroczystym dla światła widzialnego i przydatnym do zastosowań z wykorzystaniem promieniowania UV. Duża energia wiązania ekscytonu (60 meV) umożliwia wydajną emisję ekscytonową w temperaturze pokojowej^{12,13}. Zagadnie luminescencji zostanie omówione w rozdziale 4.4.1, jednak warto pokrótce przedstawić własności optyczne ZnO wynikające z jego struktury. Wiele właściwości tlenku cynku wynika z faktu, że pośród pierwiastków VI grupy, tlen wykazuje najwyższą energię jonizacji, a to skutkuje najsilniejszym oddziaływaniem orbitali $\text{Zn}3d$ (kationowego) i $\text{O}2p$ (anionowego)^{14,15}. Konsekwencją tego jest, jak pisano powyżej, szeroka i prosta przerwa energetyczna. Domieszkowanie galem, indem, bądź magnezem może dodatkowo zwiększać przerwę energetyczną, ale również wpływać na energię aktywacji i stabilność stanów donorowych. Przykładowo, domieszkowanie tlenku cynku galem na poziomie $>3\%$ at. może prowadzić do utworzenia stanów międzypasmowych $\text{Ga}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ ¹⁶. Przewodnictwo w ZnO jest typu n, charakterystyczne jest występowanie płytkich donorów¹⁷. Tlenek cynku wykazuje luminescencję w ultrafiolecie, zaś głównym pikem emisyjnym jest D^0X , który odpowiada rekombinacji neutralnego donora ze związonym ekscytonem; $E=3,361 \text{ eV}$ ¹⁸. W kontekście właściwości optycznych tlenku cynku istotnym jest wspomnienie „zielonej luminescencji”. W literaturze podawane są różne przyczyny świecenia w zakresie zielonego światła: występowanie domieszek miedzi (jonów Cu^{2+}),¹⁹ wakansje cynku V_{Zn} (akceptor),²⁰ wakansje tlenu V_{O} (donor)²¹, jony cynku w pozycjach międzywęzłowych Zn_i (płytkie donory)²² oraz inne.

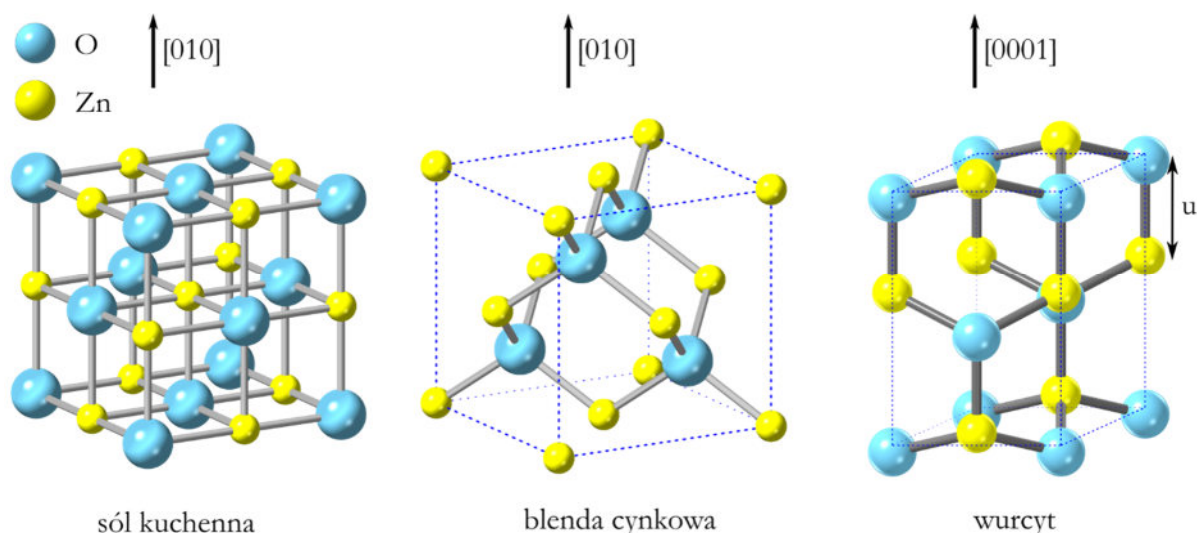
1.2 Struktura krystaliczna

Tlenek cynku jest związkiem z grupy II-VI występującym w trzech strukturach krystalicznych: wurcytu, blendy cynkowej (sfalerytu) oraz soli kuchennej (Rys. 1.1). Struktura blendy cynkowej ZnO jest możliwa do otrzymania tylko poprzez wzrost na podłożu kubicznym, zaś struktura soli kuchennej (NaCl) powstaje w wyniku przejścia fazowego pod ciśnieniem $7,7 \text{ GPa}$ ze struktury wurcytu²³. Ze względów aplikacyjnych jedyna stabilna termodynamicznie w warunkach normalnych, wurcytowa faza tlenku cynku jest przedmiotem największego powszechnego zainteresowania.

Wurcyt jest strukturą heksagonalną gęstego upakowania (*ang. hexagonal closed-packed, hcp*), zbudowaną z dwóch podsieci jonowych: kationowej (Zn^{2+}) oraz anionowej (O^{2-}). Podsieci są przesunięte względem siebie o długość $c \cdot u$ w kierunku osi c kryształu, przy czym parametr u określa odległość między jonami $O^{2-}-Zn^{2+}$ kierunku osi c i dla kryształu idealnego (atomy znajdują się w wierzchołkach tetraedru) ma wartość $u = \frac{3}{8}$, co odpowiada proporcji $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1,633$. Miarą odstępstwa realnej struktury od idealnej może być zarówno zmiana proporcji c/a jak i parametru u , zaś obie wielkości są ze sobą skorelowane w następujący sposób:

$$u = \frac{1}{3} \left(\frac{a^2}{c^2} \right) + \frac{1}{4} \quad 1.1$$

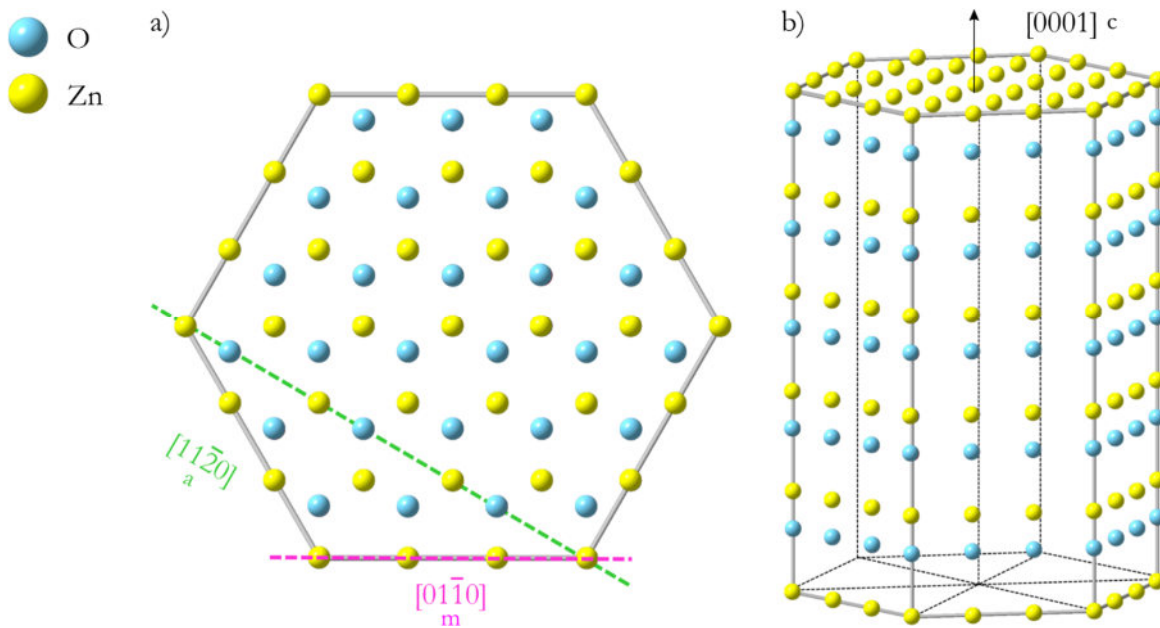
Oznacza to, że jeśli u (długość wiązania między kationami tlenowymi a cynkowymi) się zmniejsza, wówczas c/a się zwiększa (komórka elementarna się wydłuża)²⁴.



Rys. 1.1. Fazy tlenku cynku o strukturach: soli kuchennej, blendy cynkowej i wurcytu.

1.3 Piezoelektryczność ZnO

Wiązania między cynkiem a tlenem mają charakter przeważająco jonowy (różnica elektroujemności atomów tlenu i cynku wynosi 1,79 według skali Paulinga). Kryształ ZnO o strukturze wurcytu zbudowany jest z naprzemiennie ułożonych płaszczyzn: dodatnio naładowanych, kationowych (cynkowych) (0001) i ujemnie naładowanych, anionowych (tlenowych) (000 $\bar{1}$). Płaszczyzny te mają normalną do powierzchni równoległą do kierunku osi c kryształu (Rys. 1.2). Jednocześnie, niższa symetria struktury wurcytu w porównaniu ze strukturami kubicznymi powoduje, że wypadkowe pole elektrostatyczne (superpozycja pól elektrostatycznych reprezentujących kolejne płaszczyzny jonowe) nie ma zerowej wartości, co powoduje obecność dipola elektrycznego wzdłuż osi c bez dodatkowego, zewnętrznego pola. Suma kolejnych dipoli elektrycznych wzdłuż całego kryształu w kierunku osi c daje makroskopowy efekt piezoelektryczny. Płaszczyzny c nazywane są polarnymi, z kolei płaszczyzny m oraz a niepolarnymi, ponieważ z uwagi na symetrię rozkładu ładunku nie występuje na nich spontaniczna polaryzacja elektryczna. Brak centro symetryczności komórki elementarnej jest więc warunkiem koniecznym do występowania zjawiska piezoelektrycznego. Efekt piezoelektryczny polega na tym, że odkształcenie materiału powoduje wygenerowanie pola elektrycznego, zaś efektu piezoelektrycznego odwrotnego, że pod wpływem pola elektrycznego zmieniane ulegają rozmiary kryształu.



Rys. 1.2 Model nanodruta ZnO: a) widok na płaszczyznę c (wzdłuż kierunku [0001]), zaznaczono przerywaną różową linią płaszczyznę m [01 $\bar{1}$ 0], kolorem zielonym płaszczyznę a [11 $\bar{2}$ 0]; b) nanodrut widoczny jako trójwymiarowa bryła, której ściany stanowią płaszczyzny m.

Do ilościowego opisu piezoelektryczności używa się wielkości opisującej liniową zależność elektromechaniczną w materiale – stałej piezoelektrycznej. Matematyczny opis zjawiska uwzględnia relacje indukcji elektrycznej D , natężenia elektrycznego pola E , polaryzacji piezoelektrycznej P , pola odkształceń S i naprężeń T . Indukcję elektryczną można definiować jako:

$$D_i = P_i + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j \quad 1.2$$

gdzie: ϵ_0 , ϵ_{ij} – tensory przenikalności elektrycznej próżni i względnej (materiałowej).

Dodatkowo, relację pomiędzy polaryzacją piezoelektryczną P a polem odkształcenia S przedstawia następująca zależność (zapisana notacją sumacyjną Einsteina):

$$P_i = e_{ijk} S_{jk} \quad 1.3$$

gdzie: e_{ijk} – tensor współczynników piezoelektrycznych. Po podstawieniu równania 1.3 do 1.2 otrzymujemy zależność odkształcenia, wektora natężenia pola elektrycznego i wektora indukcji elektrycznej:

$$D_i = e_{ijk} S_{jk} + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j. \quad 1.4$$

W opisie efektu piezoelektrycznego odwrotnego należy dodatkowo uwzględnić relację między polem odkształceń S a polem naprężeń T , których liniową zależność opisuje tensor sztywności c_{ijkl} :

$$T_{kl} = c_{ijkl} S_{ij} \quad 1.5$$

Ostatecznie, w zależności od rozważanego zagadnienia, można przedstawić omawiane zagadnienie dwoma podstawowymi układami równań wiążących relacje między polem elektrycznym i mechanicznym (rozumianym jako pole odkształceń i naprężeń):

$$\begin{cases} D_i = e_{ijk} S_{jk} + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j \\ T_{kl} = c_{ijkl} S_{ij} - e_{jkl} E_j \end{cases} \quad 1.6$$

$$\begin{cases} D_i = d_{ijk} T_{jk} + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j \\ S_{kl} = s_{ij} T_{ijkl} + d_{jkl} E_j \end{cases} \quad 1.7$$

gdzie s – tensor podatności materiału.

Układy równań 1.6 i 1.7 są równoważne, to znaczy możliwe jest przekształcenie jednego układu w drugi, jednak mogą być wymiennie używane w zależności od dostępnych danych. W przypadku układu równań 1.6 zależność indukcji elektrycznej D oraz pola naprężeń T przedstawione są jako funkcje pola odkształceń S i natężenia pola elektrycznego E , gdzie współczynnikiem piezoelektryczności jest e_{ijk} . Układ ten nazywany jest *stress-charge*. Z kolei układ 1.7, *strain-charge* implikuje, że indukcja elektryczna D oraz pole odkształceń S są zależne od pola naprężeń T oraz natężenia pola elektrycznego E ²⁵. W tym przypadku tensor piezoelektryczny oznaczany jest d_{ijk} . Związek między e a d ma charakter liniowy:

$$d_{ij} = e_{ik} s_{kj} \quad 1.8$$

oraz

$$e_{ij} = d_{ik} c_{kj} \quad 1.9$$

gdzie s – tensor podatności, c – tensor sztywności²⁶.

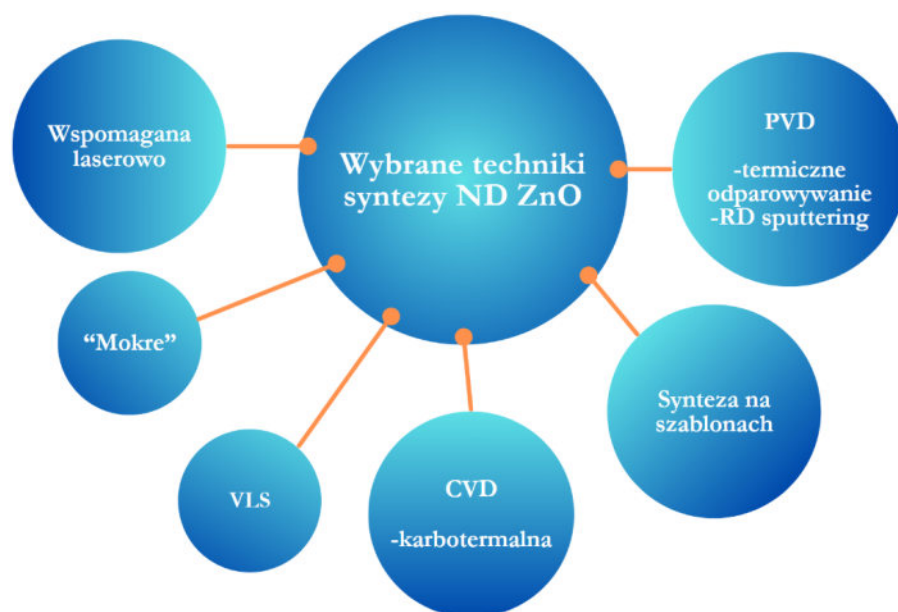
Powyższy opis aplikuje się do symulacji metodą elementów skończonych (ang. *Finite Element Method*, FEM) w środowisku COMSOL, których wyniki zamieszczono w rozdziale 6.3. Warto dodać, że powszechnie jest wówczas stosowanie notacji Voighta, która pozwala na zredukowanie wymiarów macierzy bez utraty informacji, stąd pominięcie części indeksów macierzy w wielu opracowaniach. Wartości współczynników piezoelektrycznych (e_{ij} oraz d_{ij}) ZnO zaczerpnięto z programu COMSOL i użyto w symulacjach FEM (Tab. 1.1).

e: coupling stress matrix [C/m ²]					
0	0	0	0	-0.480508	0
0	0	0	-0.480508	0	0
-0.567005	-0.567005	1.32044	0	0	0
d: coupling strain matrix [C/N]					
0	0	0	0	-1.134e-11	0
0	0	0	-1.134e-11	0	0
-5.43e-12	-5.43e-12	1.167e-11	0	0	0

Tab. 1.1 Macierze współczynników piezoelektrycznych dla ZnO.

1.4 Metody otrzymywania nanodrutów ZnO

Powszechne i długotrwałe zainteresowanie tlenkiem cynku, w tym nanodrutami, rzutuje na mnogość technik ich wytwarzania (Rys. 1.3). Poniżej zostaną krótko omówione najważniejsze z nich.



Rys. 1.3 Wybrane metody wzrostu nanodrutów ZnO.

- Wzrost z ciekłych roztworów (techniki „mokre”)

Syntezy z roztworów przebiegają w mokrym środowisku, na przykład w roztworze wodnym (technika hydrotermalna)^{27,28} lub trietanolaminy (TEA)²⁹. Najczęściej można spotkać się z techniką hydrotermalną, gdzie prekursorem jest mieszanina odczynnika alkalicznego (np. NaOH) i soli cynku (np. ZnCl₂). Podłoże umieszcza się w roztworze, następnie pod wpływem podwyższonej temperatury i ciśnienia (co najmniej atmosferycznego) następuje wzrost ND ZnO. Zwyczajowo na podłożu osadzone są zarodki krystalizacji ZnO, które obniżają energię nukleacji, lecz możliwy jest także wzrost bez zarodkowania podłoża GaN (niedopasowanie sieciowe ~1,8%)³⁰. Konieczne jest użycie dedykowanego reaktora hydrotermalnego, który pozwala na utrzymanie stabilnych i jednorodnych warunków podczas procesu.

Czynnikami wpływającymi na właściwości fizykochemiczne otrzymywanych techniką z roztworu struktur ZnO są te związane z przygotowaniem mieszaniny reakcyjnej (prekursory, domieszki, regulatory pH itd.) oraz parametry procesu hydrotermalnego (temperatura, tempo podgrzewania, ciśnienie, czas itp.)^{31–33}. Oprócz złożoności, dużą wadą tej grupy syntez ND ZnO jest brak kompatybilności z produkcją układów scalonych³⁴.

- Synteza oparta na szablonach (*ang. template based synthesis*)

W tej technice używany jest szablon, który zawiera otwory o średnicach rzędu nanometrów. Puste przestrzenie są wypełnione pożądanym materiałem (ZnO), który rosnąc odwzorowuje kształt otworów. Technika pozwala na uzyskanie nanoobjektów o ściśle zdefiniowanej morfologii, lecz jest kosztowna³⁵.

- Wzrost wspomagany laserowo (*ang. laser assisted growth*)

Ta technika znajduje zastosowanie przeważnie przy hodowli bardzo cienkich nanodrutów w dużych ilościach. Za pomocą ablacji laserowej wytwarza się pary metalu katalizatora, następnie zachodzi proces krystalizacji nanodrutów. Y. Zhang et al.³⁶ opisali syntezę ND ZnO o wysokiej jakości przy użyciu lasera femtosekundowego i stopu Au-Zn jako katalizatora.

- Vapor-liquid-solid (VLS)

Podczas syntezy ND techniką vapor-liquid-solid (*vapor* – prekursor, *liquid* – kropla katalizatora na podłożu, *solid* – podłoże), pod wpływem temperatury, zachodzą reakcje chemiczne prekursorów na uprzednio pokrytym katalizatorem podłożu³⁷. Wzrost ND może zostać podzielony na następujące etapy: przygotowanie kropli ciekłego katalizatora na powierzchni podłoża (napylenie cienkiej warstwy na podłoże i podgrzanie); wytworzenie par substratów do wzrostu, które są adsorbowane na powierzchni i dyfundują do kropli katalizatora; przesylenie i zarodkowanie na granicy faz ciec-ciało stałe oraz finalnie osiowy wzrost ND.

- Fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD)

Dzięki temu, że techniki fizycznego osadzania z fazy gazowej są kompatybilne z technologią CMOS (*ang. Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*), znajdują szerokie zastosowanie w procesie wytwarzania ND ZnO. W procesie termicznego odparowywania stały wsad (sproszkowany materiał źródłowy) pod wpływem wysokiej temperatury zostaje przekształcony w parę. Z kolei w technice *Radio Frequency Sputtering* faza gazowa tlenku cynku otrzymywana jest przy użyciu targetu ZnO lub Zn (wówczas następuje dodatkowo proces utleniania do ZnO). W wyniku procesu resublimacji pary na podłożu następuje wzrost ND ZnO. Na ogół układ do krystalizacji ND techniką termicznego odparowywania składa się z pieca rurowego wyposażonego w system pomp kontrolujących ciśnienie i przepływ gazów wewnątrz układu³⁸.

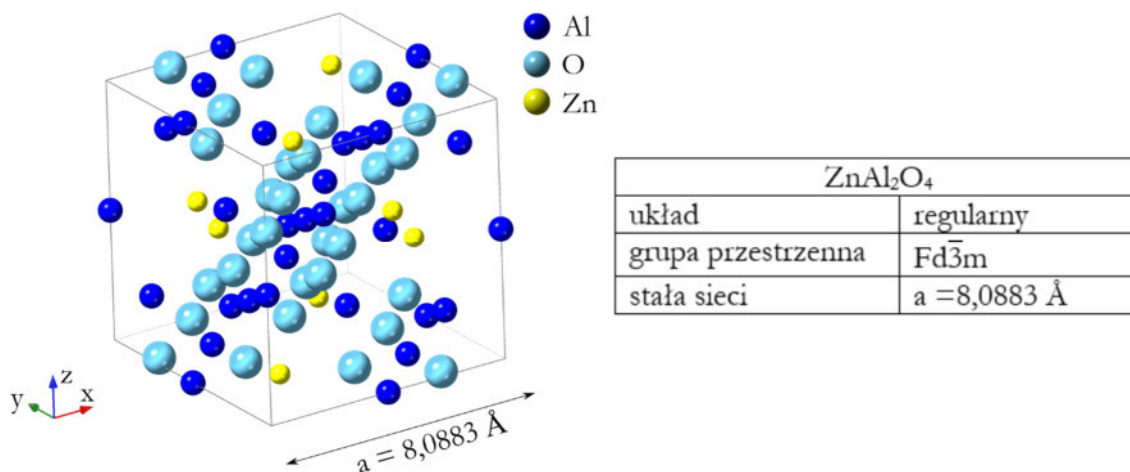
- Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD)

Grupa technik CVD polega na użyciu materiału źródłowego, podgrzanego do temperatury wystarczającej do powstania składników gazowych transportowanych gazami nośnymi do podłoża (utrzymywanego w temperaturze dobranej do wzrostu ND). Metoda chemicznego osadzania ND ZnO z fazy gazowej jest dobrym rozwiązaniem dla produkcji na dużą skalę, ponieważ może być bezkatalityczna a materiał w ten sposób uzyskany – wysokiej jakości. Jednak nie zawsze wzrost technikami CVD następuje bez użycia katalizatora, który przyspiesza proces nukleacji ND^{39,40}. Przykładowo, O. Lupan et al.⁴¹ otrzymali ND ZnO na podłożu krzemowym o orientacji (100) w warunkach niskiego ciśnienia (5 tor). Materiałem źródłowym był metaliczny cynk podgrzany do temperatury 670 °C, zaś w drugiej strefie układu grzewczego następował wzrost w 650 °C. Proces odbywał się w przepływie mieszanki tlenu i argonu, dzięki czemu zachodziła reakcja utleniania par cynku.

Jedną z technik z grupy CVD otrzymywania ND ZnO jest metoda karbotermalna, stosowana w badaniach prezentowanych w niniejszej pracy, której szczegółowy opis zamieszczono w rozdziale 3.

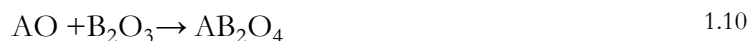
1.5 Spinel ZnAl₂O₄

Spinel cynkowy ZnAl₂O₄ (ghanit) należy do grupy rzadkich minerałów. Krystalizuje w układzie regularnym o grupie przestrzennej $Fd\bar{3}m$ i parametrze sieci wynoszącym $a=8,0883 \text{ \AA}$ (Rys. 1.4).



Rys. 1.4 Komórka elementarna ZnAl₂O₄ oraz podstawowe informacje krystalograficzne.

W literaturze ZnAl₂O₄ przedstawiony jest jako kandydat do oczyszczania powietrza z zanieczyszczeń (związek ten rozkłada toksyczny toluen⁴²), sensor (ze względu na zmienność luminescencji w zależności od historii termicznej⁴³) oraz materiał katalityczny reakcji chemicznych np. odwadniania⁴⁴. Ponadto wykazuje on wysoką odporność mechaniczną i termiczną⁴⁵. Spinel ZnAl₂O₄ jest związkiem często omawianym się w literaturze w kontekście sprzęgania jego własności w zestawieniu z ZnO^{46,47}. Ze względu na prostą, szeroką przerwę energetyczną (~3,8 eV, por. E_g^{ZnO}=3,36 eV) ZnAl₂O₄, podobnie jak ZnO, ma potencjał w zastosowaniach optycznych w zakresie UV⁴⁸. Kompozyty ZnO i ZnAl₂O₄ są otrzymywane przeważnie metodą zol-żel⁴⁹, poprzez silne domieszkowanie tlenku cynku tlenem i glinem oraz długotrwałe wygrzewanie⁵⁰, techniką ALD⁵¹ oraz jako produkt reakcji ciało stałe-gaz lub ciało stałe-ciało stałe ZnO-Al₂O₃. Jager z zespołem⁵² zaraportowali wzrost ZnAl₂O₄ w 700 °C z użyciem krystalicznego ZnO z amorficznymi warstwami Al₂O₃, początkowo w formie wysp, które następnie utworzyły ciągłą warstwę. W ogólności, powszechnym sposobem otrzymywania spinelu, w tym ZnAl₂O₄ są reakcje ciało stałe-ciało stałe typu:



C. Gorla z zespołem⁵³ zbadali proces wzrostu ZnAl₂O₄ jako reakcje heteroepitaksjalne w ciele stałym między (11 $\bar{2}$ 0) ZnO a (01 $\bar{1}$ 2) Al₂O₃. Z kolei H. Fan oraz współautorzy⁵⁴ zauważyli, że wytwarzanie ZnAl₂O₄ poprzez reakcje stałego ZnO z gazowym Al₂O₃ jest unikatowe w porównaniu do otrzymywania innych związków spinelowych (Zn₂GaO₄⁵⁵, Zn₂SiO₄⁵⁶). Powodem jest mechanizm wzrostu oparty o dyfuzję zarówno atomów tlenu, jak i cynku, co ostatecznie skutkuje jednostronnym przemieszczeniem tychże atomów w głąb powstającej warstwy ZnAl₂O₄.

W ramach niniejszej pracy wykrystalizowano cienkie warstwy spinelu ZnAl₂O₄ między podłożem szafirowym a ND ZnO, w wyniku czego otrzymano następującą heterostrukturę: Al₂O₃/ZnAl₂O₄/ZnO (ND). Zarówno warstwa ZnAl₂O₄ jak i ND ZnO powstały w trakcie jednego procesu karbotermalnego, którego szczegóły w kontekście kolejności wzrostu poszczególnych związków prześledzono w dalszej części pracy (podrozdział 5.6). Ponadto, przedstawiono analizę strukturalną ZnAl₂O₄ i na podstawie zgromadzonych informacji wysnuło wnioski o pozytywnej roli spinelu jako bufora wzrostu ND ZnO.

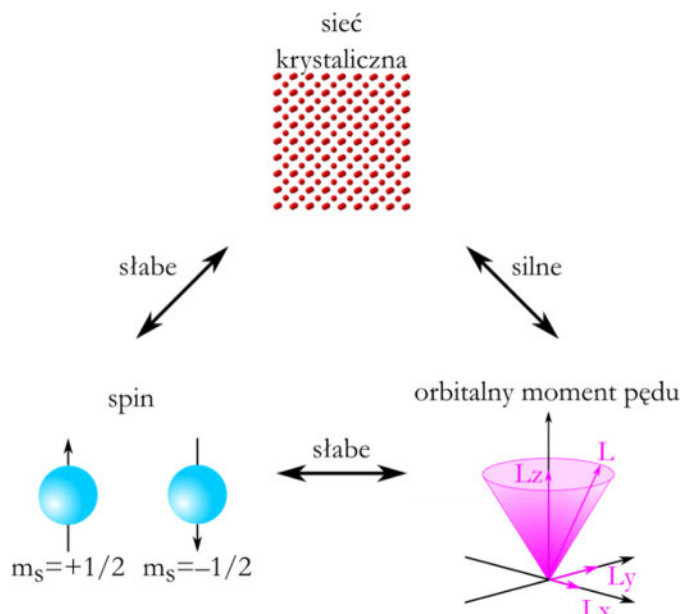
2. Stop Fe-Ga jako magnetostrykcyjna otoczka nanodrutów

2.1 Zjawisko magnetostrykcji

Można wyróżnić dwa rodzaje zjawiska magnetostrykcji: spontaniczną oraz magnetostrykcję wymuszoną (Joule'a). Wewnętrzna spontaniczna magnetostrykcja występuje w każdej domenie magnetycznej materiału z osobna, co ma miejsce w temperaturach poniżej temperatury Curie, również w przypadku zerowego zewnętrznego pola magnetycznego (T_C Fe-Ga wynosi 675 °C ⁵⁷). Zjawisko występuje w metalach ziem rzadkich i ich związkach oraz w związkach metali przejściowych. W przypadku ferromagnetycznych związków kubicznych, wartość współczynnika magnetostrykcji dla metali przejściowych i ich związków jest rzędu $\lambda=10$ ppm, zaś związków metali ziem rzadkich aż dwa rzędy wielkości niższa. Różnica ta jest tłumaczona dużymi energiami anizotropii w tych drugich, co powoduje odkształcanie każdej domeny w spontaniczny sposób, wzdłuż różnych kierunków krystalograficznych, a finalnie – niemal zerowym odkształceniem materiału jako zbioru domen⁵⁸. Magnetostrykcja Joule'a występuje w materiałach w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Wówczas domeny ferromagnetyka (ferrimagnetyka) są porządkowane, dzięki czemu efekt jest znacznie silniejszy, niż w przypadku spontanicznej magnetostrykcji.

W połowie XIX w. J. Joule przeprowadził szereg eksperymentów ze sztabkami żelaza i stali, odnotowując, że materiały te zmieniają swoje wymiary w polu magnetycznym – co ważne – przy zachowaniu swojej objętości⁵⁹. Blisko sto lat po obserwacjach Joule'a, w 1949 roku Ch. Kittel skorelował zjawisko magnetostrykcji z zależnością anizotropii magnetokrystalicznej od naprężenia materiału. Mikroskopowo, źródłem zarówno anizotropii magnetokrystalicznej, jak i magnetostrykcji jest sprzężenie spin-orbita.

Energia niezbędna do odchylenia momentu magnetycznego w kryształach z kierunku łatwego do trudnego jest miarą anizotropii magnetokrystalicznej. Ferromagnetyk (ferrimagnetyk) osiąga stan nasycenia w większym polu wzdłuż kierunku trudnego, z kolei w mniejszym polu – wzdłuż łatwego. Fakt, że w kryształach występują kierunki łatwe i trudne magnesowania wynika z interakcji spinowego momentu magnetycznego z siecią krystaliczną poprzez sprzężenie spin-orbita⁶⁰. Dokładniej, gdy zewnętrzne pole wpływa na orientację spinu elektronu, jego orbitalny moment pędu „próbuję” podążać za orientacją spinu, jednak dużo silniej jest związany z siecią krystaliczną (oddziaływanie spin-orbita i spin-sieć są słabsze niż orbita-sieć, Rys. 2.1). W związku z powyższym, orientacja orbitalnego momentu pędu nie odpowiada na obrót spinu pod wpływem zewnętrznego pola. W świetle takiego ujęcia, energia anizotropii może zostać określona jako energia potrzebna na pokonanie oddziaływania spin-orbita⁶¹. W 1907 roku P. Weiss zaproponował teorię pola krystalicznego, aby wytłumaczyć zachowanie ferromagnetyków⁶². Z kolei w 1928 roku W. Heisenberg, stosując język mechaniki kwantowej, poprawił ją⁶³. Na podstawie powstałej teorii Heisenberga-Weissa można pokazać, że pod pojęciem „pola krystalicznego” stoi energia wymiany, która „utrzymuje” równoległe ustawienie spinów. Zastosowanie teorii pola krystalicznego pozwala na ilościowe badanie wpływu sprzężenia spin-orbita na anizotropię magnetokrystaliczną.



Rys. 2.1 Oddziaływania spin-orbita-sieć krystaliczna, opracowano na podstawie⁶¹.

W celu opisu zjawiska anizotropii magnetokrystalicznej wyznacza się objętościową gęstość energii anizotropii (E_A). Biorąc pod uwagę fakt, że rozważane ferromagnetyczne fazy stopu żelazo-gal (Fe-Ga) posiadają strukturę regularną (A_2 , $D0_3$, $L1_2$) poniżej przybliżono omawiany problem dla tej grupy przypadków.

$$E_A^K = K_1(\alpha_x^2\alpha_y^2 + \alpha_y^2\alpha_z^2 + \alpha_z^2\alpha_x^2) + K_2\alpha_x^2\alpha_y^2\alpha_z^2 \quad 2.1$$

gdzie: α_i – cosinusy kierunkowe wektora namagnesowania; K_1 , K_2 – stałe anizotropii magnetycznej.

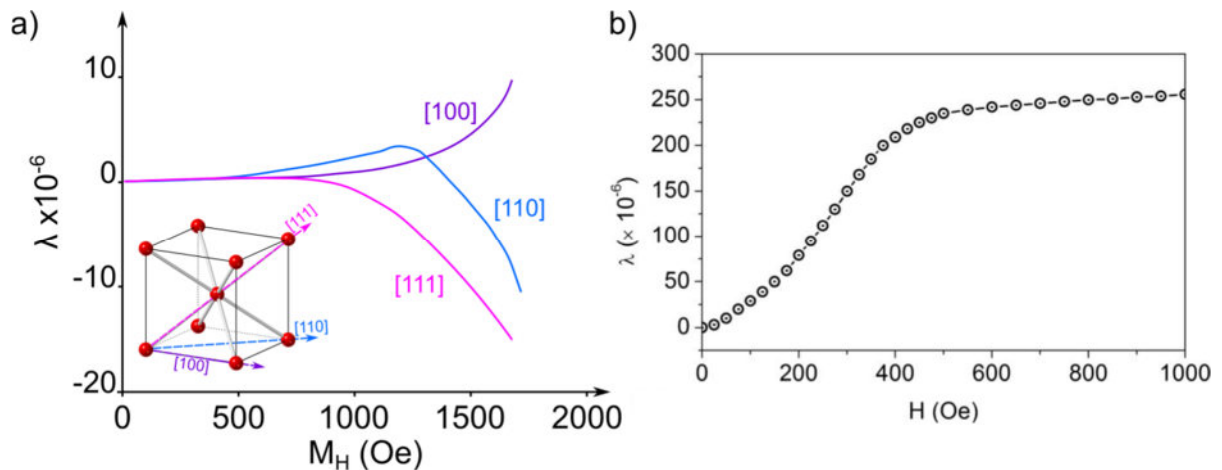
W przypadku materiałów o symetrii regularnej, w tym układach Fe-Ga⁶⁴, współczynnik K_2 jest pomijalny, dlatego równanie 2.1 można uprościć do postaci:

$$E_A^K = K_1(\alpha_x^2\alpha_y^2 + \alpha_y^2\alpha_z^2 + \alpha_z^2\alpha_x^2) \quad 2.2$$

Określenie, które kierunki krystalograficzne są łatwe, zależy jedynie od wartości K_1 :

- o $K_1 > 0$: kierunki łatwe to $\langle 100 \rangle$, np. żelazo (bcc)
- o $K_1 < 0$: kierunki łatwe to $\langle 111 \rangle$, np. nikiel (fcc)⁶⁵.

Stale K_i są miarą jak silna jest anizotropia danego materiału. Na Rys. 2.2 a) przedstawiono przykład krzywych magnetyzacji żelaza wzdłuż kierunku łatwego $\langle 100 \rangle$, pośredniego $\langle 110 \rangle$ i trudnego $\langle 111 \rangle$. Podsumowanie powyższego rozumowania zebrano w formie graficznej na rysunku Rys. 2.3 a) i b).



Rys. 2.2 a) Krzywa magnetostrykcyjna żelaza w temperaturze pokojowej w zależności od kierunku krystalograficznego, wzdłuż którego przykładane było pole magnetyczne. Składowa namagnesowywania M_H jest równoległa do danego kierunku krystalograficznego (rysunek przygotowany w oparciu o prace ^{65,66}); b) magnetostrykcja stopu Fe-Ga w funkcji natężenia pola magnetycznego, wykres zaczerpnięty z literatury⁶⁷.

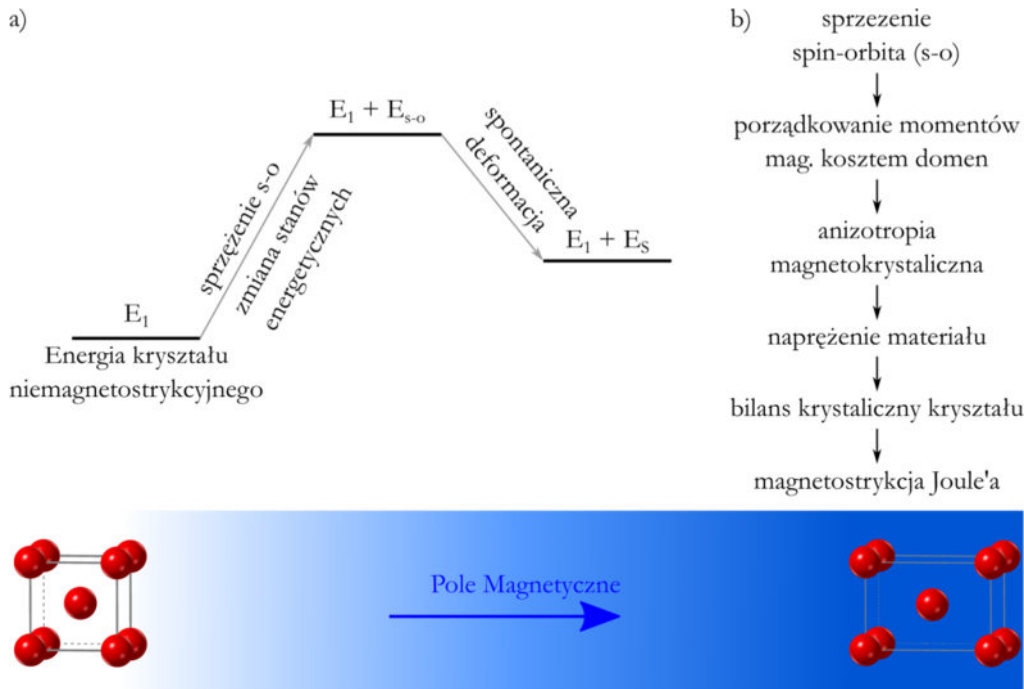
Podsumowując: magnetostrycją nazywa się efekt polegający na zmianie rozmiarów w wyniku działania pola magnetycznego (zmiany wartości i kierunku namagnesowania materiału)⁶⁸. Głównym mechanizmem powstawania zjawiska magnetostrykcji jest tak zwany mechanizm jednojonowy, wynikający ze sprzężenia spin-orbita oraz istnienia pola krystalicznego⁶⁵. Pod wpływem zmiany kierunku spinu, zmienia się energia stanów orbitalnych jonu. Obniżenie tej energii może zostać zrealizowane przez spontaniczną deformację otoczenia rozważanego jonu, lecz kosztem energii sprężystej materiału. Bilans energetyczny między obniżeniem energii jonów magnetycznych a zwiększeniem energii sprężystej finalnie prowadzi do wystąpienia zmian rozmiarów (Rys. 2.3 a)^{65,69}. Magnetostrykcja jest więc zjawiskiem natury magneto-elastycznej: odkształcenie mechaniczne modyfikuje własności magnetyczne materiału i odwrotnie: zmiana namagnesowania wpływa na sprężystość układu.

Miara efektu magnetostrykcji jest parametr, który można przedstawić jako stosunek zmiany długości do pierwotnej długości w badanym kierunku (magnetostrykcja liniowa, równanie 2.3), lub analogicznie – zmianę objętości podzieloną przez początkową objętość próbki (magnetostrykcja objętościowa, równanie 2.4).

$$\lambda_x = \Delta l_x / l_x \quad 2.3$$

$$\lambda_V = \Delta V / V \quad 2.4$$

W zależności od materiału, pola magnetycznego czy kierunku krystalograficznego wzdłuż którego przykładane jest pole magnetyczne (Rys. 2.2a) parametr λ może być zarówno dodatni, jak i ujemny.

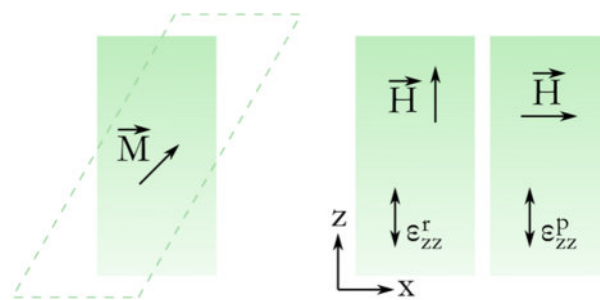


Rys. 2.3 a) wizualizacja bilansu energetycznego kryształu: E_1 odpowiada energii materialu bez uwzględnienia zjawiska magnetostrykcji, sprzężenie spin-orbita powoduje podwyższenie energii układu w związku ze zmianą stanów energetycznych (ma na to również wpływ pole krystaliczne wokół danego jonu; E_{s-o}). Spontaniczna deformacja materialu obniża energię układu kosztem energii sprężystości (E_s). b) Podsumowanie przyczyny występowania zjawiska magnetostrykcji.

W wielu opracowaniach, w zależności od przyjętej notacji, podawana jest wielkość $(3/2) \cdot \lambda$, która odzwierciedla współczynnik magnetyzacji nasycenia λ_s (równanie 2.5). Różnica między krzywymi magnetostrykcji, wywołanymi magnesowaniem polem równoległym i prostopadłym wynosi $3/2$ stałej magnetostrykcji nasycenia^{70,71}:

$$\lambda_s = 2/3(\lambda_r - \lambda_p) \quad 2.5$$

gdzie: λ_r – współczynnik magnetostrykcji dla natężenia pola magnetycznego równoległego do naprężenia i λ_p – prostopadłego (Rys. 2.4). W ogólności współczynnik liczbowy zależy od symetrii sieci krystalicznej i wartość $2/3$ jest prawdziwa dla układu regularnego.

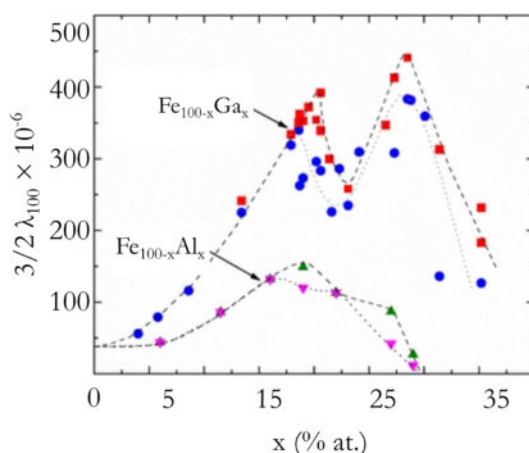


Rys. 2.4 Magnesowanie polem równoległym i prostopadłym do wywoływanego naprężenia daje różne wartości ów naprężeń przez anizotropię magnetokrystaliczną.

2.2 Struktura Fe-Ga

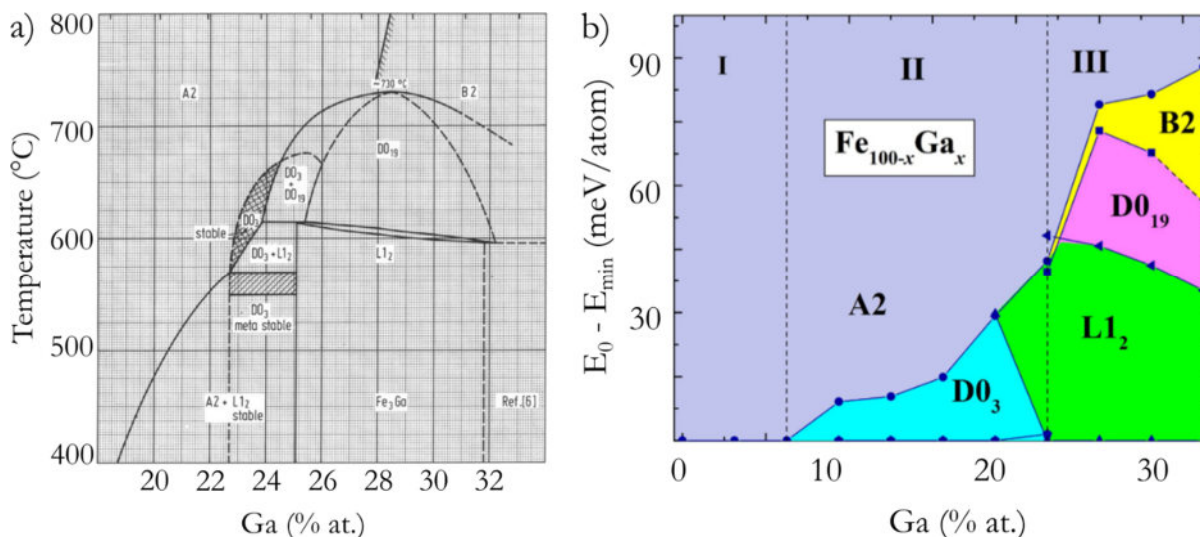
Do procesów napyłania magnetronowego Fe-Ga wykorzystano target o nominalnym składzie $Fe_{81}Ga_{19}$. Wybór ten nie jest przypadkowy, co wyjaśnia Rys. 2.5 (opracowany na podstawie pracy⁷²), na którym widoczna jest zależność współczynnika magnetostrykcji w kierunku $[100]$ stopów $Fe_{100-x}Ga_x$ i $Fe_{100-x}Al_x$ kolejno w funkcji zawartości galu i glinu. Widoczne zależności na wykresie odpowiadają czterem próbkom. Oba materialy schłodzone w procesie wytwarzania

dwoma sposobami: czerwone kwadraty (Fe-Ga) i zielone trójkąty (Fe-Al) odpowiadają sytuacji zanurzenia próbek po procesie nagrzewania w wodzie o temperaturze pokojowej (niebieskie kółka dla Fe-Ga oraz zielone trójkąty dla Fe-Al); czerwone kwadraty Fe-Ga i różowe trójkąty Fe-Al pochodzą od próbek chłodzonych z szybkością 600 °C/h. Warto zauważyć, że sposób chłodzenia wydaje się wpływać na obecność poszczególnych faz w początkowej próbce A2, przez co również na współczynnik magnetostrykcji. Stop Fe-Ga wykazuje wysoką magnetostrykcję w dwóch obszarach: ok. 19% oraz ok. 26% zawartości galu.



Rys. 2.5 Wykres zależności współczynnika magnetostrykcji $(3/2) \lambda_{100}$ dla układów Fe-Ga oraz Fe-Al wzdłuż kierunku [100] dla dwóch ramp termicznych. Próbki fazy A2 były wygrzewane i chłodzone z szybkością 600 °C/h (niebieskie kółka dla Fe-Ga oraz zielone trójkąty dla Fe-Al) lub schłodzone wodą o temperaturze pokojowej (czerwone kwadraty dla Fe-Ga oraz różowe trójkąty dla Fe-Al). Opracowano na podstawie źródła⁷³.

Układ żelazo-galu krystalizuje w kilku fazach krystalicznych, których występowanie w zależności od warunków termicznych oraz składu zwyczajowo określa się graficznie przy pomocy diagramów fazowych. Rys. 2.6 a) przedstawia opracowanie zaczerpnięte z pracy O. Kubaschewskiego z zespołem⁷⁴ dla zakresu 18–34% koncentracji galu w zakresie 400–800 °C. Podane opracowanie zawiera dane o występowaniu poszczególnych faz Fe-Ga w danych warunkach termicznych w określonym składzie z uwzględnieniem informacji o stabilności. W prawdopodobnie badanym zakresie 18–25% Ga, odczytać można możliwe występowanie faz: A2, L12, D03 oraz D019. Warto przyjrzeć się również teoretycznemu wykresowi sporządzonemu przez M. Matyunina z zespołem⁷⁵, który przedstawia różnicę między energiami struktur A2, L12, D03, D019 i B2 a minimum energetycznym danych struktur w zależności od koncentracji galu w stopie Fe-Ga w 0K (Rys. 2.6 b)). E_0 i E_{\min} to kolejno energia stanu podstawowego i energia korzystnej fazy. Wykres został podzielony na trzy obszary; w I E_{\min} to E_0^{A2} , w II: E_0^{D03} , zaś w III: E_0^{L12} . Autorzy artykułu zauważają, że w regionie I ($0 \leq x < 6,25\%$) faza A2 jest najkorzystniejsza energetycznie, w części II (spodziewanej; $6,25 \leq x < 21,875\%$) faza D03, zaś w zakresie koncentracji galu obszaru III ($21,875 \leq x \leq 31,25\%$) preferowaną energetycznie jest faza L12.



Rys. 2.6 a) Diagram fazowy stopu Fe-Ga sporządzony na podstawie referencji⁷⁴; b) wykres obliczonej różnicy energii faz A2, D03, B2, L12 i D019 w stosunku do struktur o minimalnej energii w funkcji koncentracji galu w stopie $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$, ($x = 0-31,25\%$)⁷⁵.

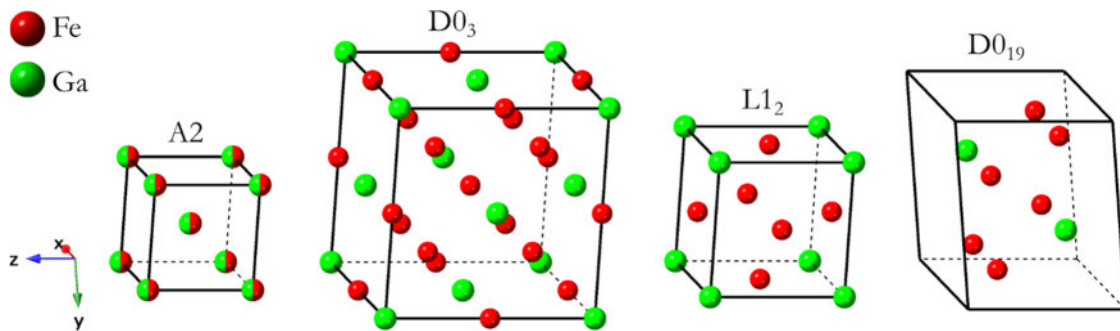
Biorąc pod uwagę, że diagramy fazowe sporządza się dla warunków równowagi termodynamicznej, sposób i historia obróbki termicznej materiału ma znaczenie, zaś przedstawione wnioski z obliczeń teoretycznych odpowiadają temperaturze 0 K, w kontekście niniejszych badań wnioski dla stopu żelazo-galu będą traktowane jako wskazówki i sugestie, nie zaś jako rozstrzygające dane.

Na podstawie Rys. 2.6 a) i b) wytypowano fazy A2, D03, L12 oraz D019 (Rys. 2.7) jako najbardziej prawdopodobne do otrzymania, zaś w tabeli Tab. 2.1 zebrano podstawowe informacje na ich temat.

Oznaczenie fazy	Układ krystalograficzny	Struktura ⁷⁶	Grupa przestrzenna	Stechiometria związku chemicznego	Porządek magnetyczny
A2	regularny	bcc; do**	Im-3m	$\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}$	ferromagnetyk ⁷⁷
D03	regularny	bcc; o*	Fm-3m	Fe_3Ga	ferromagnetyk ⁷⁸
L12	regularny	fcc; o*	Pm-3m	Fe_3Ga	ferromagnetyk ⁷⁹
D019	heksagonalny	hcp; o*	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	Fe_3Ga	paramagnetyk ⁷⁷

Tab. 2.1 Zestawienie wybranych faz krystalicznych układu Fe-Ga; * o – uporządkowana (ang. *ordered*), ** do – nieuporządkowana (ang. *disordered*).

Określenie uporządkowania faz D03, L12 oraz D019 odnosi się do faktu, że pozycje atomowe żelaza i galu są ściśle określone tworząc dwie podsieci. Z kolei w przypadku nieuporządkowanej fazy A2 atomy galu podstawiają żelazo w losowy sposób zapewniając możliwość ciągłej zmiany składu. Zjawisko magnetostrykcji występuje tylko w ferromagnetykach (ferrimagnetykach), więc rozważając zarówno diagram fazowy (Rys. 2.6), jak i Tab. 2.1 można zauważyć, że spodziewane zjawisko magnetostrykcji może potencjalnie wystąpić w strukturach regularnych nieuporządkowanej fazy bcc A2 lub uporządkowanych bcc D03 oraz L12 fcc.



Rys. 2.7 Wybrane komórki elementarne faz Fe-Ga: A2, D03, L12 i D019.

Nieuporządkowana faza A2 wykazuje bardzo wysoki współczynnik magnetostrykcji, ponieważ występują w niej nieuporządkowane klastry galu, które prowadzą do wzmacniania sprzężenia odkształceń z momentami magnetycznymi^{80,81}. Raportowane jest, że obecność fazy D03 wpływa na obniżenie własności magnetostrykcyjnych ze względu na zwiększoną anizotropię magnetyczną i efekt „przypinania” ścian domenowych (ang. *domain wall pinning effects*)⁸², z kolei L12 wykazuje niższą magnetostrykcję w porównaniu do A2 i D03⁸³.

Porównując układ Galfenol (nazwa handlowa składu $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$) do innych materiałów magnetostrykcyjnych, należy przytoczyć przykład Terfenolu-D, będącego stopem pierwiastków ziem rzadkich: terbu, dysprozu oraz żelaza: $\text{Tb}_{0,3}\text{Dy}_{0,7}\text{Fe}_2$. Zgodnie z aktualną wiedzą, jest to materiał wykazujący największą magnetostrykcję w temperaturze pokojowej⁸⁴. Poza Galfenolem (120-300 ppm) i Terfenolem-D (1000-3000 ppm), szeroko znanymi materiałami o własnościach magnetostrykcyjnych są stopy żelazo-kobaltu Fe-Co (80-140 ppm)⁸⁵. Warto też wspomnieć, że prowadzone są badania nad modyfikowaniem Galfenolu poprzez wprowadzanie domieszek np. niklu. Rzadko stosowanymi w tym kontekście materiałami są z kolei: Permendur (Fe_{49}CoV ; 60 ppm)⁸⁶, czysty nikiel (<50 ppm), Permalloy-B ($\text{Fe}_{45-50}\text{Ni}$; <30 ppm); czyste żelazo (<20 ppm), Ferrosilicon (Fe_3Si ; <5 ppm) oraz Permalloy-C (<1 ppm)⁸⁷. Pod kątem własności magnetostrykcyjnych, Galfenol ustępuje jedynie Terfenelowi-D (lub modyfikacjom czystego Galfenolu) a jednocześnie jest prostym (dwuskładnikowym) tanim materiałem, co czyni go przystępnym pod kątem ewentualnych wdrożeń do praktycznych zastosowań w przyszłości.

2.3 Przyczyna magnetostrykcji w Fe-Ga

Zagadnienie istnienia bardzo dużej magnetostrykcji w układzie żelazo-gal jest wciąż niejasne. Jak opisano powyżej (podrozdział 2.1), magnetostrykcja jest ściśle związana z właściwościami magnetycznymi materiału i dotyczy tylko ferromagnetyków (ferrimagnetyków). Nieoczywistym jest więc, dlaczego po częściowym podstawieniu atomów żelaza niemagnetycznymi atomami galu w sieci ferromagnetycznego α -Fe (bcc) obserwowany jest znaczny wzrost współczynnika magnetostrykcji $\lambda_{[100]}$ o ok. rząd wielkości⁸⁸.

Na początku lat dwutysięcznych A. Clark z zespołem poświęcił się badaniom nad układem Fe-Ga i zaproponował swoją teorię. Zauważyli, że skoro gal jest niemagnetycznym pierwiastkiem, to cała magnetostrykcja Fe-Ga pochodzi od atomów żelaza w rozciągniętej galem strukturze α -Fe (mowa tu konkretnie o fazie A2 Fe-Ga). Z powodu gwałtownego i nieliniowego wzrostu współczynnika magnetostrykcji w funkcji koncentracji galu, Autorzy uważają, że zjawisko nie jest spowodowane konwencjonalnymi efektami magnetosprężystymi, lecz zależym porządku krótkiego zasięgu i obecnością asymetrycznych klastrów atomów galu wzdłuż kierunku [100] w strukturze bcc^{89,90}. Wskazują także, że układ żelazo-gal (oraz żelazo-glin) nie wykazuje lub wykazuje bardzo niewielkie zmiany współczynnika magnetostrykcji ze zmianą koncentracji galu (glinu) wzdłuż kierunku [111] (w przeciwieństwie do kierunku [100]). Przykładowo, dla materiału o 13% zawartości galu, $\lambda_{[100]}=153$ ppm, zaś $\lambda_{[111]}=-16$ ppm⁹¹. Podsumowując, Autorzy podają, że silnie magnetostrykcyjny układ żelazo-gal jest anizotropowy⁹⁰:

$$\frac{\lambda_{[100]}}{\lambda_{[111]}} \cong -10$$

Poniżej przytoczono kilka wybranych podejść, które opisuje M. Petrik z zespołem⁹². Autorzy pracy⁹³ wyznaczyli teoretyczną wartość liniowej magnetostrykcji $\lambda_{[100]}$ w oparciu o teorię gęstości funkcjonału, pokazując, że przewidywania dobrze odpowiadają eksperymentom dla Fe-Ga o wartości galu do 12,5% i tłumacząc, że za zjawisko odpowiada struktura elektronowa stopu. W przypadkach, gdzie koncentracja galu jest wyższa na zjawisko magnetostrykcji znaczący wpływ ma struktura stopu, o czym świadczy fakt zależności $\lambda_{[100]}$ od obróbki termicznej⁷². Z kolei z obliczeń przedstawionych w artykule⁹⁴ wynika, że uporządkowanie wynikające wyłącznie z fazy B2 koreluje z wynikami eksperymentalnymi. Występowanie par drugich najbliższych sąsiadów Ga-Ga $\langle 100 \rangle$, co ma miejsce w strukturze B2, powoduje lokalną anizotropię magnetyczną oraz powstawanie defektów, co z kolei prowadzi do wysokiego współczynnika magnetostrykcji⁹⁵. Jak zauważają autorzy pracy⁹², według diagramu fazowego faza B2 nie występuje w temperaturach poniżej T_c . Z drugiej strony, wyniki symulacji⁹⁶ wskazują, że przy koncentracji galu 19%, głównie występująca faza A2 może ulec rozpadowi: $A2 \rightarrow B2 \rightarrow D0_3$. W stanie pośrednim powstają nanowydzielenia fazy B2 o rozmiarach rzędu 3–10 nm. Jednakże, wysokorozdzielcze badania rentgenowskie (HR-XRD) wykonane dla hartowanych próbek o 19% zawartości galu pokazują brak takiego uporządkowania krótkozasięgowego, natomiast w próbkach wolnochludzonych obecne są fazy A2 i D03⁹⁷. Autorzy pracy⁹⁸ przedstawili na próbkach wolnochludzonych, że uporządkowanie krótkiego zasięgu charakterystyczne dla D03 może współistnieć z uporządkowaniem bliskozasięgowym typu B2. Z kolei A. Khachatryan i D. Viehland zaproponowali model teoretyczny tłumaczący przyczynę pojawienia się nanodyspersji D03 w A2 dla Fe-Ga w kontekście magnetostrykcji^{78,99}. Zakłada on, że faza A2 w Fe-Ga dla $15 < x < 20$ % at. galu, (zawartość ta wykazuje gigantyczną magnetostrykcję) jest w rzeczywistości nanodyspersją metastabilnych wydzieleni fazy D03 w matrycy fazowej A2.

Podsumowując, zagadnienie występowania magnetostrykcji w stopach Fe-Ga jest tematem złożonym i nie do końca zbadanym. Prezentowane są różne podejścia teoretyczne, jednak brak jest spójnej teorii, która opisuje i tłumaczy opisywane zjawisko.

Zagadnienie wyznaczania magnetostrykcji pojedynczych nanoobjektów nie jest trywialne, ponieważ metody pomiarowe dla próbek objętościowych nie są aplikowane dla pojedynczych ND. Warto zauważyć, że zmiana długości 10-cio mikronowego ND z Fe-Ga wzdłuż kierunku [111] wynosi zaledwie $10 \mu\text{m} \cdot 153 \cdot 10^{-6} = 1,53 \text{ nm}$. Biorąc pod uwagę, że w niniejszej pracy długość ziaren otoczki jest wielokrotnie mniejsza niż $10 \mu\text{m}$, spodziewane zmiany są odpowiednio mniejsze. Istnieją jednak prace pokazujące pomiary magnetostrykcji w skali nano. Przykładowo, J.J. Park z zespołem¹⁰⁰ przedstawili metodę wyznaczania magnetostrykcji za pomocą mikroskopu AFM pojedynczych nanodrutów Fe-Ga:Cu, złożonych z naprzemiennie ułożonych warstw Fe-Ga i Cu. Do rozmieszczonych ND na siatce zostało przyłożone pole magnetyczne skierowane wzdłuż osi badanych obiektów, zaś powstałe odkształcenie zostało zmierzone mikroskopem AFM. Autorzy zauważają, że wyznaczana zmiana rozmiaru ND jest na granicy rozdzielczości metody, jednak skorzystali z faktu, że długi ND zamocowany z dwóch stron może się wyrzucić, co jest łatwiej mierzalne.

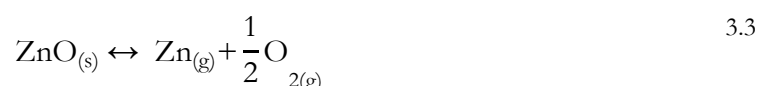
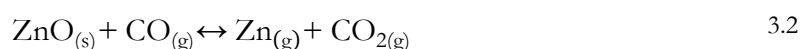
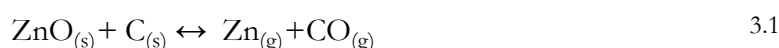
Rozdział II

Techniki badawcze

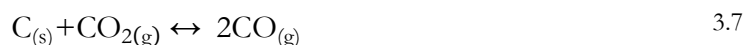
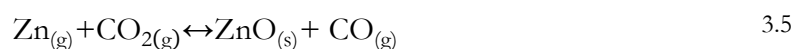
3. Techniki wytwarzania hybrydowych nanodrutów

3.1 Karbotermalna synteza nanodrutów ZnO

Technika karbotermalna (ang. *carbothermal*) należy do grupy chemicznego osadzania z fazy gazowej, przy czym wyróżnia się ona spośród pozostałych tym, że opiera się o redukcję tlenków metali (tutaj: cynku) wykorzystując węgiel (grafit) jako czynnik redukujący. Następnie, pary cynku są transportowane w rurze kwarcowej do podłoża, gdzie następuje proces utleniania. W tym celu stosowane są utleniające gazy nośne, przeważnie mieszanka argonu z tlenem^{101–103}. Rola gazów CO/CO₂ była w przeszłości podnoszona w pracach związanych z objętościowym wzrostem ZnO technikami chemicznego osadzania z fazy gazowej^{104–106}. Mikami et al. raportują, że rola węgla jest ograniczona do termicznej redukcji ZnO zgodnie z równaniami:



Teoretyczne rozważania Lewisa i Camerona^{107,108} na temat utleniania gazowego cynku tlenkiem węgla i dwutlenkiem węgla obejmują następującymi reakcjami:



Warto zwrócić uwagę, że reakcje 3.1–3.7 przebiegają w dwu kierunkach. Obliczenia Lewisa i Camerona wskazują, że reakcja 3.5 jest znacznie bardziej prawdopodobna, niż pozostałe.

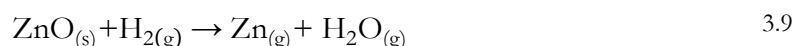
W pracy¹⁰⁹ G. Burshtein et al. przedstawili klasyczne użycie techniki karbotermalnej jako metody otrzymywania ND ZnO. Układ grzewczy składał się z pieca rurowego podzielonego na trzy strefy: środkowa – rozgrzana do 950 °C zawierała wsad do reakcji: masowo 1:1 ZnO:C oraz dwie boczne o temperaturze 800 °C, z rozlokowanymi podłożami szafirowymi. Autorzy zwrócili uwagę w swoich badaniach na wpływ gazów nośnych (mieszanki Ar/H₂/CO₂/O₂) na własności otrzymanych nanoobjektów, ze szczególnym uwzględnieniem składu mieszanki gazów i szybkości przepływu. Wykazano, że czynnik utleniający dostarczony do układu w formie gazu nośnego znacznie poprawił wzrost ND, ale jednocześnie zmienił reakcje redukcji wsadu. W artykule zaproponowano reakcje chemiczne występujące w trakcie procesu, które odpowiadają za powstawanie w układzie gazowego cynku. W przypadku użycia neutralnego gazu nośnego (argonu), pod wpływem temperatury (950 °C) grafit obecny we wsadzie redukuje stały tlenek cynku (reakcje w obrębie wsadu) – reakcja 3.1

Jednakże, jeśli w układzie jest obecny tlen z zewnątrz (jako składnik gazu nośnego) pierwsza zajdzie reakcja tlenu z grafitem, w wyniku czego powstanie czad 3.9:



W takim przypadku rolę czynnika redukującego pełni tlenek węgla (reakcja 3.2).

Podobnie, udział wodoru zmienia genę obecności par cynku w układzie:



Po etapie redukcji, pary Zn są utleniane albo przez czynniki utleniające wytworzone na etapie redukcji (parę wodną, dwutlenek węgla), albo przez tlen dodawany z zewnątrz.

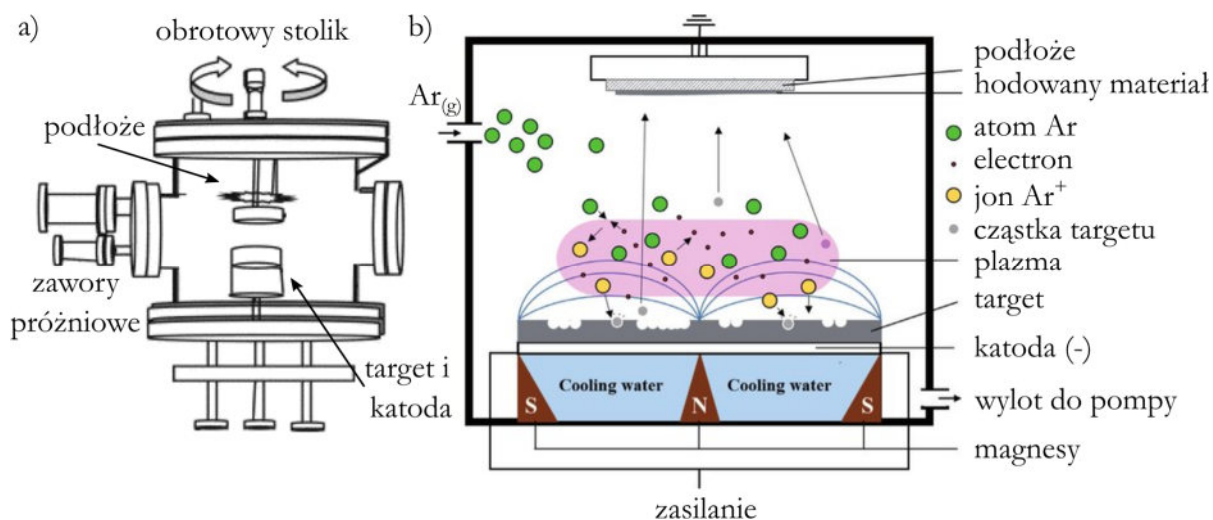
Literatura w zakresie wzrostu ND ZnO różnymi wariantami techniki karbotermalnej jest rozległa. Wongchoosuk et al.¹¹⁰ przedstawili pracę, w której za stałe parametry procesów przyjęli: skład gazu nośnego (Ar/O₂), ciśnienie i szybkość przepływu, typ katalizatora (Au) i podłoża (GaN i szafir) oraz geometrię układu. Zbadano wpływ różnej temperatury wsadu i podłoża na morfologię. Yap Chin Chi et. al.¹¹¹ raportują badania, w ramach których wyhodowali ND ZnO na podłożu krzemowym pokrytym tlenkiem krzemu bez katalizatora. Czterogodzinny proces odbywał się w przepływie azotu w kwarcowej rurze, zaś badaną zmienną była różna temperatura procesów: 700 °C, 800 °C, 900 °C i 1000 °C. Autorzy, powołując się również na inne badania¹¹², zaproponowali reakcje 3.1 i 3.2 jako źródło gazowego cynku w układzie, który to następnie jest transportowany gazem nośnym do chłodniejszych regionów pieca (w okolicie podłoża), gdzie występują reakcje 3.6 i 3.7. ND ZnO zaprezentowane w tej pracy są losowo zorientowane i splecione ze sobą, osadzone zarówno na rurze kwarcowej, jak i podłożu. W artykule Seok Cheol Choi et al.¹⁰¹ porównują dwie konfiguracje układów do wzrostu ND ZnO: z podłożem umieszczonym nad wsadem (odległość wsad-podłoże: 4 mm) lub obok wsadu (7 cm). W eksperymencie użyto podłoży krzemowych pokrytych katalitycznym złotem, w układzie zastosowano gaz nośny (Ar/O₂), zakres temperatur ustalono na 700-900 °C. Układ rozgrzano do zadanej temperatury z szybkością 5 °C/min, następnie przez 1 h trwało wygrzewanie, po czym grzałki pieca zostały wyłączone i układ osiągnął temperaturę pokojową. W rezultacie autorzy otrzymali struktury ZnO o bardzo rozbudowanej morfologii: wstążki, blaszki, splecione ND o zróżnicowanej grubości. Złożoną morfologię nanostruktur tlenku cynku zaprezentowali również B. D. Yao et al.¹¹³, którzy w swoich badaniach nie używali katalizatora. Czynnikiem wyróżniającym badania zaprezentowane w ich pracy był specyficzny układ wzrostu. Autorzy użyli półotwartej rury kwarcowej. W zamkniętym końcu umieścili wsad (ZnO:C molowo 1:1), zaś drugi koniec rury pozostał otwarty. Piec został rozgrzany do 1100 °C, przy czym gradient temperatury między końcami rury miał wartość ok. 600 °C. Proces trwał 30 min, po czym układ wystygł do temperatury pokojowej. Produkty reakcji (nanoobiekty ZnO) osadzone były na wewnętrznej ścianie rury, przy otwartym końcu. Artykuł¹¹⁴ przedstawia propozycję metody szybkiego (5 min) wytwarzania dużej, masowej ilości ND ZnO. Użyto podłoży krzemowych, zaś gazem nośnym była mieszanka azotu i powietrza. W wyniku tak przeprowadzonego procesu autorzy otrzymali losowo zorientowane ND ZnO o średniej długości 1,8 μm i średnicy 35 nm. Dongshan Yu et al. przedstawili pracę, w której zastosowali technikę karbotermalną z użyciem tlenku cyny domieszkowanego fluorem (FTO) jako podłoża, bez użycia katalizatorów. Temperatura FTO wynosiła 300 °C, zaś wsad ZnO:C wagowo 1:1 był rozgrzany do 900-950°C. Zastosowano układ podwójnych rur kwarcowych (średnice 50 mm i 10 mm), podłoże było umieszczone równoległe względem wsadu oraz wprowadzono przepływ argonu. Otrzymano w ten sposób ND ZnO o średnicach 20-80 nm, długości do 6 μm i gęstości takiej, że odstęp między kolejnymi ND był mniejszy niż 40 nm.

W ramach niniejszej pracy zmodyfikowano klasyczną technikę karbotermalną poprzez zmiany konfiguracji układu wzrostu, co miało przełożenie na bardzo dobrą jakość otrzymanego materiału (rozdział 5).

3.2 Techniki otrzymywania otoczki Fe-Ga: osadzanie magnetronowe

Osadzanie magnetronowe (ang. *magnetron sputtering*) jest techniką depozycji warstw z grupy fizycznego osadzania z fazy gazowej. Schemat napyłarki magnetronowej został zamieszczony na Rys. 3.1 a), której głównymi elementami są: komora wysokiej próżni (w przypadku prezentowanych badań: $5 \cdot 10^{-9}$ mbar); obrotowy manipulator z wymiennymi nośnikami podłoży oraz magnetron z układem magnetycznym i targetem (materiałem źródłowym) zamontowanym na katodzie. Idea procesu przedstawiona została na Rys. 3.1 b): do komory próżniowej wprowadzany jest gaz, zwykle argon. Generowane jest wysokie napięcie między katodą magnetronu a jego uziemioną osłoną, aby wytworzyć plazmę z pierwotnie obojętnego gazu. Wówczas dochodzi do zderzeń dodatnio naładowanych jonów argonu z plazmą z ujemnie naładowanym materiałem źródłowym. Jeśli kolizje jonów prowadzą do uderzeń z energią wystarczająco dużą, aby pokonać barierę energii wiązania na powierzchni targetu, molekuły materiału źródłowego zostają uwolnione. „Wybite” cząstki targetu osiadają na podłożu tworząc wzrastającą strukturę. Dzięki zastosowaniu magnesów jako źródła silnego pola magnetycznego, elektrony obecne w plazmie w wyniku jonizacji argonu są zatrzymywane w pobliżu targetu, a wytwarzana plazma jest gęsta.

Warto zwrócić uwagę, że stolik z podłożem posiada możliwość włączenia obrotów. W przypadku wzrostu otoczek na rdzeniach ND włączenie funkcji obrotów stolika powoduje równomierne przestrzenne osadzanie materiału otoczki (cała otoczka, ang. *full shell*), zaś brak obrotów skutkuje wzrostem otoczki tylko od strony źródła, ponieważ pozostałe ściany ND są zasłonięte (półotoczka, ang. *half shell*).



Rys. 3.1 Schematy ilustrujące zasadę działania techniki magnetronowego osadzania: a) główne elementy komory (opracowano na podstawie rysunku zaczerpniętego z pracy¹¹⁵) oraz b) idea procesu wzrostu materiału przy użyciu techniki osadzania magnetronowego (opracowano na podstawie grafiki pochodzącej z artykułu¹¹⁶).

W przypadku omawianych w rozprawie eksperymentów, napyłarka została wyposażona w dwa targety, co umożliwiło hodowanie otoczki ze stopu żelazo-gal, ale również nałożenie cienkiej (kilkunanometrowej) warstwy zabezpieczającej przed tlenem z powietrza – przykrywki. W zależności od procesu, stosowano przykrywki platynowe lub glinowe.

W wyniku rozpylania, które polega na usuwaniu materiału źródłowego z targetu wysokoenergetycznymi jonami w wyniku zderzeń, a następnie jego osadzeniu na podłożu, otrzymuje się jednorodny film. Nie oczekuje się tu epitaksji i nie otrzymuje się cienkiej warstwy kryształu dopasowanego do podłoża, lecz na ogół warstwy polikrystaliczne lub amorficzne (w zależności od materiału). Wynika to ze znacznie niższej energii rozpylanych katodowo atomów,

niż w napyłarkach termicznych, czy MBE. Technika osadzania magnetronowego z użyciem jednego targetu, którego skład jest określony daje wąskie spektrum możliwości w kontekście zmian składu wytwarzanej warstwy. Jednocześnie warto nadmienić, że istnieją układy wielomagnetronowe do tzw. *co-sputteringu*, gdzie możliwe jest otrzymywanie stopów o dowolnym składzie przy zastosowaniu (co najmniej) dwóch targetów czystych pierwiastków.

4. Techniki charakteryzacji nanodrutów

4.1 Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa

4.1.1 TEM – zarys techniki

W 1924 roku w swojej rozprawie doktorskiej Louis de Broglie przedstawił koncept dualizmu korpuskularno-falowego materii, w tym istnienia fal stowarzyszonych z cząstkami, np. elektronami. Niedługo później, w 1931 roku, Max Knoll i Ernst Ruska zaproponowali prototyp transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM), dokonując rewolucji w dziedzinie mikroskopii. W celu zobrazowania zasadniczych różnic między mikroskopią elektronową, w tym TEM, a starszą mikroskopią opartą na świetle widzialnym, przybliżając znaczenie okrycia, należy rozwinąć termin rozdzielczości. Zaznaczmy najpierw, że potocznie termin „mikroskop optyczny” odnosi się do urządzenia, którego zasada działania oparta jest o obrazowanie światłem z zakresu widzialnego. Nie jest to precyzyjny termin, ponieważ zasady optyki dotyczą każdego mikroskopu. Zagadnienie rozdzielczości w kontekście TEM jest złożone, odnosi się do kompromisu między aberracjami a dyfrakcją, jednak na potrzeby ideologicznego porównania z mikroskopem optycznym, można podejść do tego zagadnienia w rozumieniu kryterium Rayleigh’a. Dla urządzeń optycznych określa ono najmniejszą odległość między dwoma rozróżnialnymi punktami:

$$\sin \beta = \frac{0.82\lambda}{A} \quad 4.1$$

gdzie: β – minimalny kąt między promieniami, tworzący obraz rozróżnialnych punktów, λ – długość fali, A – średnica apertury obiektywu.

Z zależności 4.1 wynika, że aby osiągnąć lepszą rozdzielczość, należy użyć krótszej fali obrazującej, lecz z uwagi na określony zakres światła widzialnego, pojawia się nieprzekraczalny limit. Powracając do hipotezy de Broglie’a, długość fali stowarzyszonej z elektronem dana jest wzorem:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad 4.2$$

gdzie: λ – długość fali materii, h – stała Planck’a, p – pęd elektronu.

Z uwagi na fakt, że elektrony w TEM są przyspieszane do prędkości relatywistycznych, należy wnieść poprawkę do wzoru 4.2:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU(1 + \frac{eU}{2m_0c^2})}} \quad 4.3$$

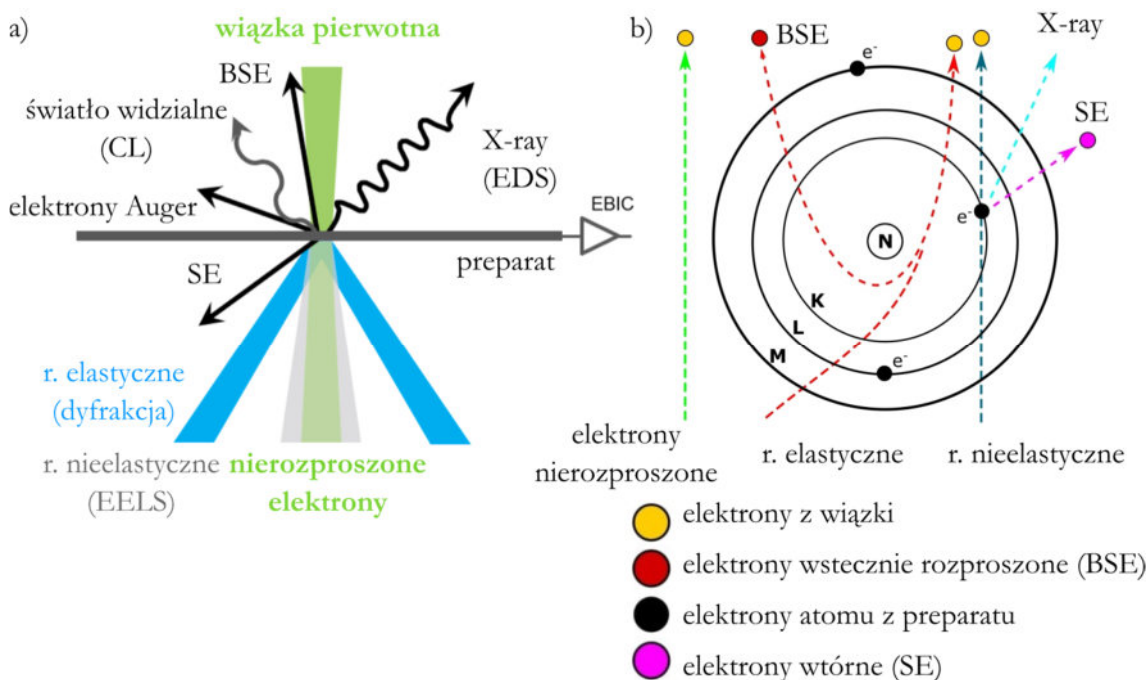
gdzie: λ – długość fali materii, h – stała Planck’a, m_0 – masa spoczynkowa elektronu, e – ładunek elektronu, U – napięcie przyspieszające, c – prędkość światła w próżni.

Dla poprawienia rozdzielczości pożądana jest jak najkrótsza długość fali elektronowej, która jest odwrotnie proporcjonalna do pędu, a co za tym idzie w przypadku relatywistycznych naładowanych cząstek przyspieszanych polem elektrycznym, również do napięcia przyspieszającego (równanie 4.3). Prawdziwa jest zatem zależność, że czym większe napięcie przyspieszające elektrony, tym krótsza fala materii z nimi stowarzyszona. Współczesne mikroskopy TEM dają możliwość stosowania wysokiego napięcia przyspieszającego: 100-300 kV, co odpowiada długości fali elektronów wiązki rzędu pikometrów. Odnosząc się do analogii optycznego kryterium Rayleigha, teoretyczna rozdzielczość TEM mogłaby wynosić pikometry (poniżej rozmiarów atomowych). W rzeczywistości, rozdzielczość TEM jest ograniczona

aberracjami, co zostanie rozwinięte w dalszej części pracy. Niepewność pomiarowa w przedstawianych badaniach TEM jest trudna do precyzyjnego wyznaczenia, aczkolwiek została oszacowana na ok. 1%.

4.1.2 Oddziaływanie elektronów z materią

Podczas wykonywania badania TEM, wiązka elektronowa prześwietla cienką próbkę (zazwyczaj grubość < 100 nm) oddziałując z nią. Gdy wiązka prześwietla preparat, mają miejsce różnego rodzaju oddziaływania (Rys. 4.1 a), które można podzielić na dwie grupy: elastyczne (zmieniony pęd, zachowana energia) i nieelastyczne (niezachowana energia) rozpraszanie wiązki. Elastyczne rozpraszanie elektronów zachodzi poprzez oddziaływanie elektrostatyczne z atomami preparatu, w związku z tym zawiera informacje strukturalne. Elektrony z wiązki pierwotnej mogą również nie zostać rozproszone w ogóle i taki przypadek dotyczy większości elektronów (dla próbek o grubości kilkudziesięciu nm). Ponadto, elektrony oddziałujące nieelastycznie powodują emisję promieniowania rentgenowskiego, które jest sygnałem źródłowym w pomiarach EDS. Elektrony wstecznie rozproszone (BSE), wtórne (SE), czy Auger, ale także energia w postaci światła widzialnego (fotony), są wykorzystywane także w innych technikach niż TEM, gdzie wzbudzenie materii wiązką elektronową służy do analizy preparatu, takich jak SEM, czy CL (ang. *cathodoluminescence* – katodoluminescencja), choć warto zaznaczyć, że rozwijane są metody badawcze polegające na wykonywaniu pomiarów CL również w TEM.



Rys. 4.1. Poglądowy rysunek ilustrujący oddziaływania wiązki elektronowej z materią; a) ujęcie zagadnienia przedstawiając wiązkę jako falę materii, zaś preparat jako kontinuum; b) spojrzenie na problem jako oddziaływanie elektronów – cząstek z atomami preparatu. Rysunek a) przygotowano w oparciu o źródło¹¹⁷, zaś b) – o pracę¹¹⁸.

Powyższy opis odnosi się do obrazu wiązki jako fali materii a preparat traktowany jest w przybliżeniu jako ośrodek ciągły. Innym spojrzeniem jest podejście do badanej materii jako zbioru atomów w interakcji z cząstkami (elektronami). Wówczas adekwatny jest Rys. 4.1 b): zieloną strzałką zaznaczone są elektrony nierozproszone (transmitowane przez preparat bez oddziaływania); czerwoną elektrony wstecznie rozproszone w wyniku oddziaływania elastycznego, w widoczny sposób zmieniając kierunek (pęd). Rozpraszanie nieelastyczne (granatowa strzałka) ma miejsce, kiedy w wyniku interakcji elektronu z wiązki część energii kinetycznej zostanie przekazana elektronowi z atomu preparatu, dochodzi do emisji elektronów

wtórnych wypromieniowania lub kwantu energii (promieniowanie X-Ray) – strzałki różowa i niebieska.

Rozpraszanie elastyczne, z natury koherentne to podstawowy rodzaj rozpraszania, który znajduje zastosowanie w obrazowaniu TEM. W szczególności, w obrazowaniu w jasnym polu (BF – *bright field*) do tworzenia obrazu stosowane są nierozproszone elektrony, które odpowiadają zerowemu refleksowi oraz w ciemnym polu (DF – *dark field*), gdzie obraz powstaje w oparciu o rozproszone elektrony (wiązkę lub wiązki dyfrakcyjne wyższych rzędów). Obraz HRTEM z kolei jest tworzony przez elastycznie rozproszone elektrony zarówno zerowego jak i wyższych rzędów.

Rozpraszanie elastyczne, niekoherentne (w rozumieniu zmiany toru elektronu bez strat energii na jądrze atomowym) można opisać za pomocą modelu rozpraszania Rutherforda. Zakłada on, że w wyniku oddziaływania elektrostatycznego elektronu (z wiązki) z dodatnim jądrem atomu próbki następuje rozpraszanie, którego przekrój czynny σ (związany z prawdopodobieństwem rozproszenia) maleje bardzo szybko z rosnącym kątem θ i z kwadratem energii kinetycznej E wiązki, zaś jest proporcjonalny do kwadratu liczby atomowej Z :

$$\sigma \sim \frac{Z^2}{E^2 \sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad 4.4$$

Rozpraszanie Rutherforda pełni istotną rolę w obrazowaniu STEM dla dużych kątów, w szczególności obrazowaniu HAADF, ponieważ pierwiastki o większej liczbie atomowej Z silniej rozpraszają wiązkę dając kontrast masowy.

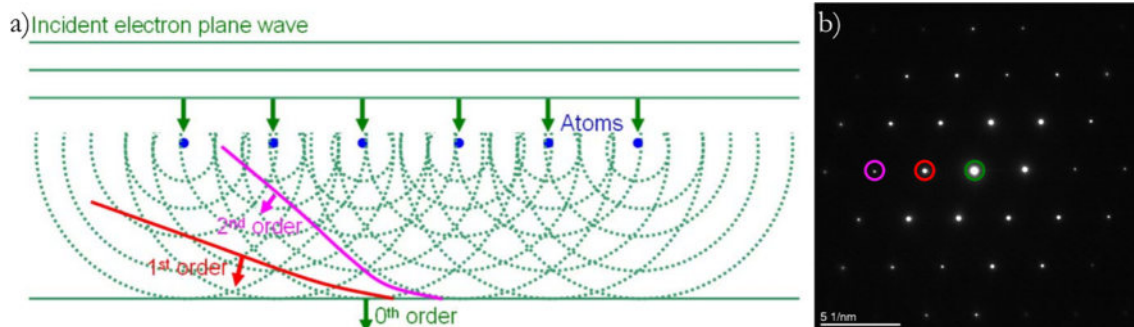
TDS (ang. *Thermal Diffuse Scattering*) to zjawisko rozpraszania na fononach, zależne od temperatury, niekoherentne i na ogół nieelastyczne. Jest słabiej zależne od kąta, niż rozpraszanie Rutherforda, więc jest bardziej widoczne w niższych kątach obrazowania, np. na ADF. Objawia się jako szumy. Jest źródłem linii Kikuchiego (Rys. 4.8 c).

Rozpraszanie nieelastyczne znajduje zastosowanie w analizach chemicznych EELS oraz EDX i pochodzi od wzbudzenia próbki. Polega ono na wzbudzeniach wiązką elektronów, które możemy podzielić na różne zakresy energetyczne: fononów: $< 0,1$ eV; plazmonów: 5–30 eV; elektronów walencyjnych: 10–50 eV oraz rdzeniowe: < 5000 eV.

4.1.3 Obrazowanie wiązką równoległą TEM – przestrzeń rzeczywista

Podczas obrazowania TEM równoległą wiązką, fala elektronowa jest formowana przez układ optyczny w taki sposób, aby była jak najbardziej płaska oraz koherentna energetycznie i fazowo. W wyniku oddziaływania wiązki z preparatem, gdy elektrony znajdują się w wewnętrznym polu elektrycznym materiału, zmianie ulega faza fal ugiętych elektronów. W związku z tym, w przypadku obrazu TEM mówimy o kontraście fazowym. Zgodnie z zasadą Huygensa, każdy punkt ugiętej fali staje się źródłem nowej fali kulistej. W rozważanym układzie, fale elektronowe ulegają ugięciu na centrach rozpraszających – atomach, a następnie interferują, co zostało

ideowo pokazane na Rys. 4.2 a). Kolejne rzędy konstruktywnie interferujących fal znajdują odzwierciedlenie w tworzeniu obrazu dyfrakcyjnego (Rys. 4.2 b).



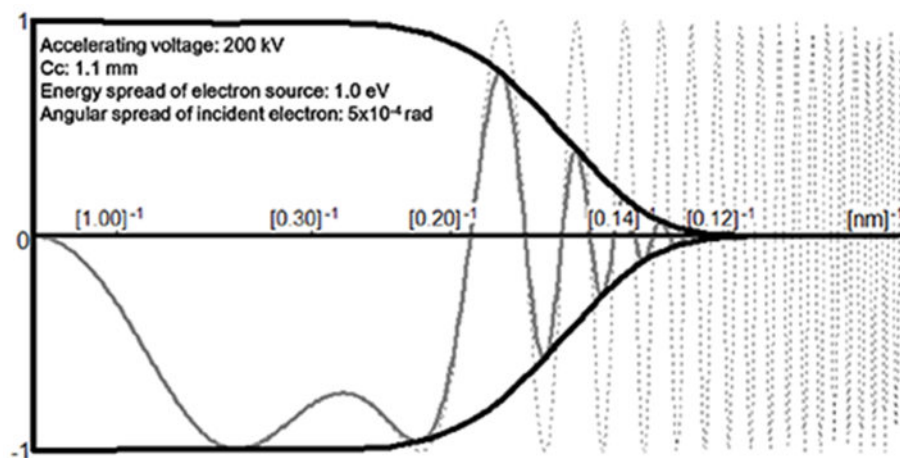
Rys. 4.2 a) Schemat rozpraszania wiązki na preparacie i zachodzenia interferencji próbką w wyniku czego powstaje obraz dyfrakcyjny b). Obrazy zaadoptowano ze źródeł ^{119,120}.

Interpretacja wysokorozdzielczych obrazów (HRTEM) jest złożonym procesem, ponieważ widoczny wzór interferencyjny silnie zależy od grubości preparatu i rozogniskowania, czyli położenia płaszczyzny obrazu względem tylnej płaszczyzny preparatu. Ponadto, układ optyczny mikroskopu nie jest idealny, co wprowadza zaburzenia do obrazu (aberracje), które zbiorczo opisywane są funkcją transferu (ang. *Transfer Function*, T) zmieniającą amplitudę i fazę fali padającej $\varphi_0(\mathbf{r})$:

$$\varphi_{\text{obraz}}(\mathbf{r}) = \varphi_0(\mathbf{r})T(\mathbf{r}) = \varphi_0(\mathbf{r}) A(\mathbf{r})e^{i\theta(\mathbf{r})} \quad 4.5$$

Z uwagi na fakt, że absorpcja w cienkich próbkach jest znikoma dobrym przybliżeniem jest przyjęcie, że zmiany amplitudowe są zaniedbywalne. Mowa wówczas o funkcji przenoszenia kontrastu CFT (ang. *Contrast Function Transfer*). Funkcja falowa elektronów tworzących obraz w matematycznym sensie jest splotem fali padającej oraz CFT i jest trudna do wyznaczenia w przestrzeni rzeczywistej. Po skorzystaniu z warunku, że transformata Fouriera (FT, ang. *Fourier Transform*) ze splotu funkcji to iloczyn ich transformat, co stanowi znaczne ułatwienie, CFT wyznacza się w przestrzeni pędów CFT(q). Wówczas funkcja falowa po przejściu przez układ soczewek mikroskopu ma postać:

$$\varphi_{\text{obraz}}(\mathbf{r}) = \text{FT}^{-1}\{\varphi_0(\mathbf{q}) \cdot \text{CFT}(\mathbf{q})\} \quad 4.6$$



Rys. 4.3 Przykładowa funkcja obwiedni (ciągła linia) tłumiąca kontrast fazowy wprowadzając wraz ze wzrostem częstotliwości, obraz zapożyczono ze źródła ¹²¹.

Aby wyznaczyć funkcję falową na obrazie (rejestrowana jest amplituda tejże) należy wyznaczyć CFT:

$$\text{CFT}(q) = E(q) \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} C_s \lambda^3 q^4 - \pi \Delta f \lambda q^2\right) \quad 4.7$$

gdzie: C_s – aberracja sferyczna, λ – długość fali, $E(q)$ – funkcja obwiedni, tzw. „envelope”.

Funkcja $E(q)$ odzwierciedla tłumienie w zakresie dużych wartości q , co jest związane z dwoma głównymi czynnikami: tłumieniem przestrzennym (ang. *spacial envelope function*) oraz czasowym (ang. *temporal envelope function*). Pierwszy z nich jest związany m.in. z dyspersją energetyczną źródła (aberracją chromatyczną C_c), zaś drugi z np. niestabilnością czasową źródła. Rys. 4.3 pokazano przykładowy wpływ funkcji $E(q)$ na tłumienie częstotliwości. Im wyższa wartość $E(q)$, tym więcej informacji zostaje przeniesionych, zaś czym bardziej $E(q)$ zbliża się do zera, tym więcej informacji jest utraconych. Można zauważyć, że czym wyższa wartość częstotliwości q , tym mniejszy jest udział fal tworzących obraz.

Zgodnie z twierdzeniem Otto Scherzera z 1936 roku¹²², nie jest możliwe uzyskanie obrazu pozbawionego aberracji sferycznych C_s i chromatycznych C_c , co ogranicza rozdzielczość obrazowania. Scherzer rozwiązał równania Laplace’a dla potencjałów elektromagnetycznych przy założeniu, że potencjały te są osiowo-symetryczne i statyczne oraz brak jest ładunków przestrzennych. Wysznuł wniosek, że nie jest możliwe zniwelowanie aberracji sferycznych za pomocą soczewek o symetrii osiowej. Komercyjny korektor aberracji sferycznej (oraz pozostałych aberracji III rzędu) został wdrożony m.in. przez CEOS, w oparciu o uprzednio przedstawiony prototyp Haralda Rose i Maximiliana Haidera¹²³. W najprostszym przypadku, idea niwelowania aberracji III rzędu jest możliwa przez dwukrotne zniekształcenie wiązki wzdłuż kierunku y (wówczas poprawiona zostaje aberracja wzdłuż x), następnie zniekształcenie wzdłuż x (poprawa jakości wiązki wzdłuż y) przez obróconą soczewkę o 90° . Najsilniejszy wpływ na deformacje w soczewce obiektywu ma aberracja sferyczna, ponieważ wówczas porządne jest stosowanie jak największych apertur przy niewielkim polu widzenia. W Tab. 4.1 zebrano podstawowe rodzaje aberracji w oparciu o źródło¹²⁴.

symbol	A_1	C_1	A_2	B_2	C_3 (C_s)	A_3	S_3
nazwa	2-fold astigmatism	focus	3-fold astigmatism	coma	spherical aberration	4-fold astigmatism	star aberration
rzęd	I	I	II	II	III	III	III

Tab. 4.1 Aberracje obrazu mikroskopowego (do III rzędu).

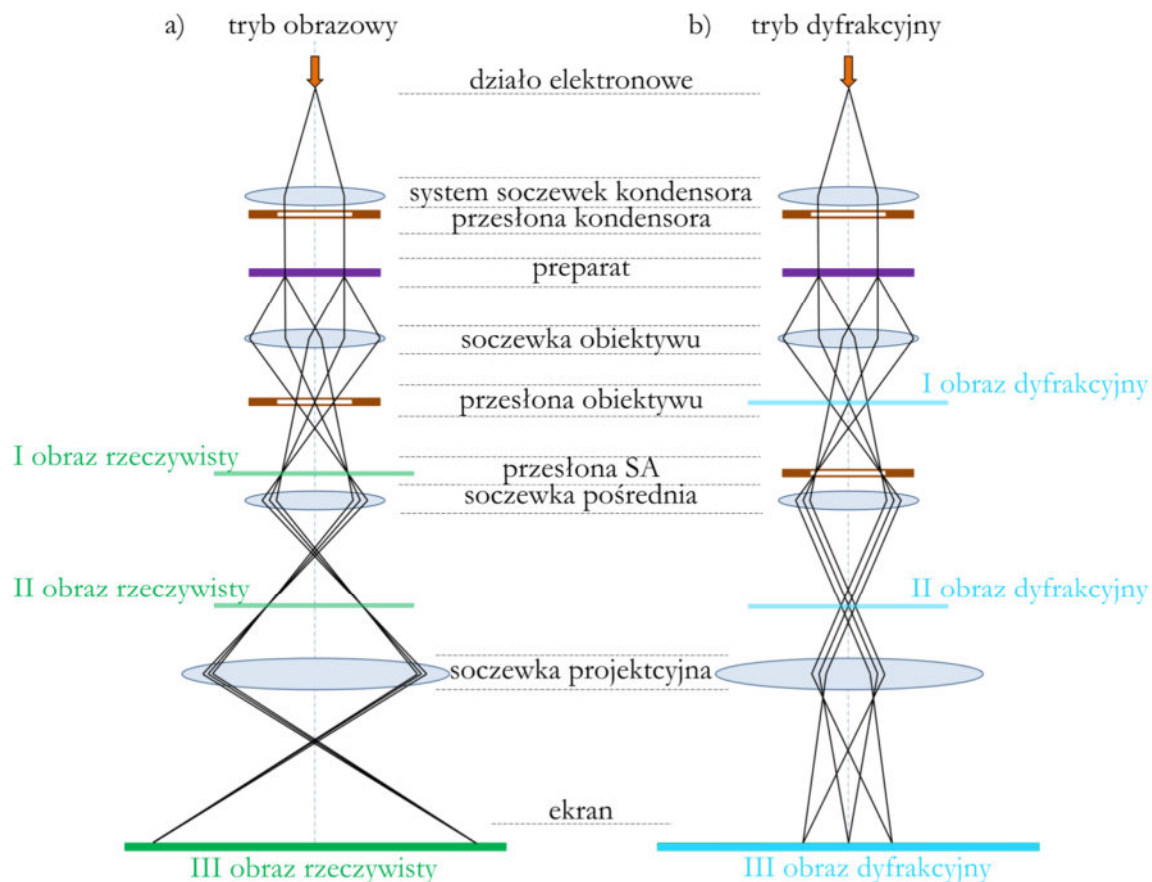
Mikroskop Titan w IF PAN został wyposażony w system automatycznej korekcji obrazu (Image Corrector CEOS). Z punktu widzenia operatora, użycie korektora obrazu wiąże się z wykonywaniem iteracyjnie serii nachyleń wiązki pod różnymi kątami i analizy przez algorytm kształtu transformaty Fouriera (Tableau).

Interpretacja obrazu HRTEM wymaga porównania z zasymulowanym obrazem np. metodą Multislice, co umożliwi odzworowanie warunków rzutujących na finalny kontrast. Należy wówczas uwzględnić funkcję transferu, aby możliwie wiernie odtworzyć warunki eksperymentu. Wynik stanowi obraz badanej struktury w funkcji rozogniskowania i grubości preparatu, co pozwala na porównanie eksperymentu z symulacją, a w konsekwencji prawidłową interpretację.

4.1.4 Obrazowanie wiązką równoległą TEM – przestrzeń odwrotna

Rys. 4.4 panel a) przedstawia zasadę tworzenia obrazu rzeczywistego, zaś b) – dyfrakcyjnego. W pierwszym przypadku, po przejściu promieni przez soczewkę obiektywu, użyta jest przesłona obiektywu. Obraz TEM powstaje w ten sposób, że dany punkt na tworzonego obrazie odpowiada promieniom rozproszonym z jednego punktu w preparacie, pod dowolnym kątem. W przypadku obrazowania dyfrakcyjnego stosowana jest przesłona selekcyjna (SA, ang. *Selected*

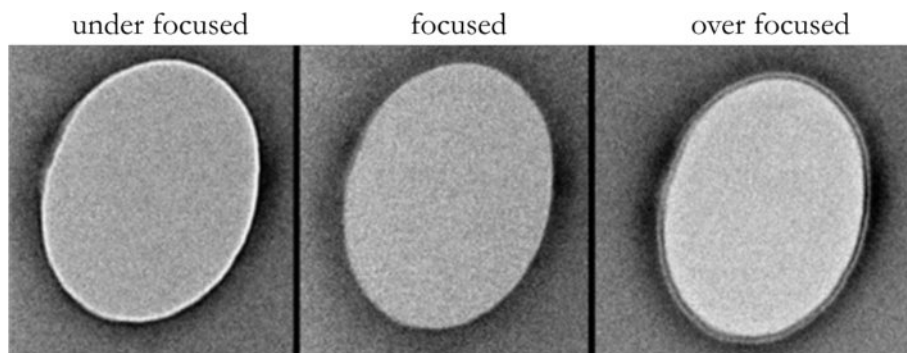
Area) zaś obraz powstaje przez skupienie do punktu promieni ugiętych pod tym samym kątem z całej oświetlanej części preparatu.



Rys. 4.4 Idea tworzenia obrazu: a) rzeczywistego i b) dyfrakcyjnego w TEM; przygotowano w oparciu o źródło¹²⁵.

Podczas obrazowania TEM występują dwa rodzaje dyfrakcji: Fraunhofera i Fresnela. Dyfrakcja Fraunhofera występuje w przybliżeniu „dalekiego pola” i powstaje w dużej odległości od preparatu, typowo kilkudziesięciu centymetrów. Niesie ona informacje strukturalne, które są rejestrowane na obrazie dyfrakcyjnym. Opis matematyczny dyfrakcji fali płaskiej na siatce atomowej można opisać transformacją Fouriera. Dyfrakcja Fresnela, zwana także dyfrakcją „bliskiego pola” zachodzi bezpośrednio w obszarze za tylną płaszczyzną preparatu. Szczególnie wyraźnie jest widoczna w obrazie rzeczywistym jako sekwencyjna zmiana kontrastu np. na brzegu próbki nad próżnią. Wynika to z faktu, że fala przechodząc przez preparat doznaje zmiany fazy poprzez przejście przez pole elektryczne materiału, zaś przechodząc przez próżnię – nie. Nałożenie przesuniętych w fazie fal powoduje wystąpienie prążków Fresnela, przy czym ich ilość i kontrast zależy od rozogniskowania wiązki (Rys. 4.5).

Pojawienie się jasnego prążka po wewnętrznej stronie preparatu wskazuje na *under focus*, czyli położenie płaszczyzny przedmiotowej pod preparatem, zaś ciemny prążek na zewnątrz na *over focus*, gdy płaszczyzna przedmiotowa jest zogniskowana ponad nim. W przypadku zogniskowania na krawędzi (*in focus*) prążki nie są widoczne.



Rys. 4.5 Obraz TEM otworu w bloncie węglowej, na przykładzie której pokazany został wpływ ogniskowania wiązki na powstawanie prążków Fresnela. Obraz zaczerpnięto ze źródła¹²⁶.

Kryształ opisują dwie sieci, które są ze sobą stowarzyszone: rzeczywistą (w przestrzeni położenia r) oraz odwrotną (w przestrzeni wektorów falowych q). Matematyczne przejście pomiędzy tymi reprezentacjami realizowane jest poprzez transformatę Fouriera FT oraz transformatę odwrotną Fouriera FT^{-1} :

$$FT(\mathbf{q}) = \int_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}; FT^{-1}(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{q}} FT(\mathbf{q})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{q} \quad 4.8$$

$f(\mathbf{r})$ – funkcja amplitudy obiektu zależna od położenia r .

Należy podkreślić, że funkcja opisująca obraz dyfrakcyjny teoretycznego kryształu $FT(\mathbf{q})$ jest funkcją zespoloną, zaś na obrazie rejestrowany jest jedynie kwadrat amplitudy z utratą informacji o fazie.

Równanie 4.9 opisuje wartość FT jako iloczyn trzech ciągów delt Diraca dla każdej z osi układu krystalograficznego (a, b, c) – reprezentacji płaszczyzn w przestrzeni odwrotnej odległych od siebie kolejno o $2\pi/a$, $2\pi/b$ i $2\pi/c$. Wartość FT jest różna od zera, tylko gdy wszystkie płaszczyzny się przecinają. Te punkty nazywane są węzłami sieci odwrotnej.

$$|FT(\mathbf{q})| = \sum_{\mathbf{q}} \delta(\Delta\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}-2h\pi) \cdot \sum_{\mathbf{q}} \delta(\Delta\mathbf{q}\cdot\mathbf{b}-2k\pi) \cdot \sum_{\mathbf{q}} \delta(\Delta\mathbf{q}\cdot\mathbf{c}-2l\pi) \quad 4.9$$

Równanie 4.9 przyjmuje wartości różne od zera, tylko jeśli spełnione są warunki Lauego:

$$\begin{cases} \Delta\mathbf{q}\cdot\mathbf{a} = 2\pi h, \\ \Delta\mathbf{q}\cdot\mathbf{b} = 2\pi k, \\ \Delta\mathbf{q}\cdot\mathbf{c} = 2\pi l \end{cases} \quad 4.10$$

Wektor \mathbf{H}_{hkl} (równanie 4.11) określa wartość i kierunek wektora różnicy falowej $\Delta\mathbf{q}$.

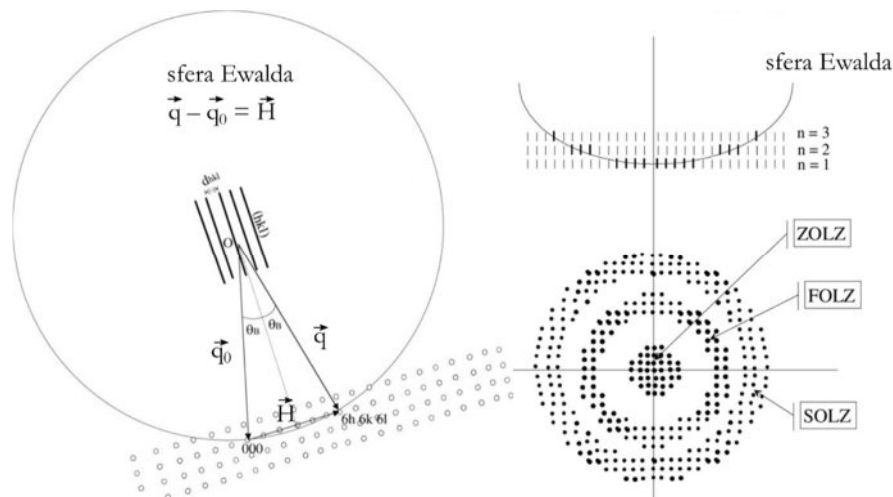
$$\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad 4.11$$

gdzie $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ – wektory sieci odwrotnej.

Długość wektora $|\mathbf{H}_{hkl}|$ jest równa odwrotności odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} :

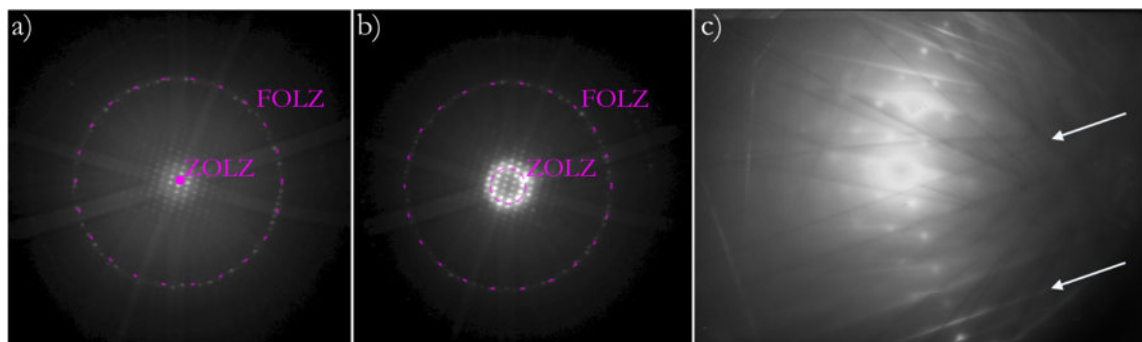
$$|\mathbf{H}_{hkl}| = 2\pi/d_{hkl} \quad 4.12$$

Oraz $|\mathbf{H}_{hkl}|$ jest prostopadły do płaszczyzny (hkl) w przestrzeni rzeczywistej. Warunek dyfrakcyjny jest spełniony, gdy $\mathbf{H}_{hkl} = \Delta\mathbf{q}$. Można to zwizualizować za pomocą sfery Ewalda, czyli zbioru punktów oddalonych o długość wektora falowego wiązki elektronowej od punktu zerowego układu współrzędnych sieci odwrotnej, a zatem wszystkich wektorów falowych elektronów rozproszonych elastycznie. (Rys. 4.6).



Rys. 4.6 Koncepcja sfery Ewalda. q_0 – wiązka pierwotna, q – wiązka ugięta, H – wektor sieci odwrotnej. Zaczerpnięto ze źródła¹²⁷.

Sfera Ewalda jest graficznym konceptem przedstawiającym zależność, że spełnienie równania Lauego oznacza, że dany węzeł sieci odwrotnej ma niezerową intensywność – wówczas sfera przecina węzeł sieci odwrotnej. Na dyfrakcji pojawiają się grupy pierścieni – stref Lauego: ZOLZ/FOLZ/SOLZ... (Zero/First/Second Order Laue Zone...) i zależną od indeksu Millera wzdłuż kierunku padania wiązki. Można zauważyć także, że gdyby węzły sieci odwrotnej istotnie były punktowe, strefy Lauego powinny być bardzo wąskie, a sfera Ewalda przecinać pojedyncze płaszczyzny. W rzeczywistości, węzły sieci są wydłużone (tzw. „relrod”), co jest spowodowane ograniczoną grubością preparatu (Rys. 4.7 prawy górny panel). Sfera Ewalda ma promień wynoszący $1/\lambda$, czyli zależy od napięcia przyspieszającego elektrony. Przez fakt, że długość fali w TEM jest bardzo mała w porównaniu z odległościami międzyatomowymi, sfera Ewalda ma duży promień, dzięki czemu przecina wiele węzłów sieci odwrotnej. Na obrazie dyfrakcyjnym widoczne są (mniej jasne) refleksy również pomiędzy okręgami Lauego, co wynika z rozmycia refleksów braggowskich. Nachylenie kryształu nie oddziałuje na sferę, ponieważ jest ona zależna wyłącznie od wiązki padającej, jednak zmienia się wówczas jej przecięcie z siecią odwrotną. Dla niewielkich (kilkustopniowych) dezorientacji kryształu widoczne jest przesunięcie środka okręgu Lauego względem wiązki nieugiętej powodując niesymetryczną intensywność refleksów, co przedstawia Rys. 4.8 a i b. W teorii, w przypadku zorientowanego monokryształu, ZOLZ ma promień o wartości zero, który się pokrywa z wiązką pierwotną. Ponadto, ZOLZ odzwierciedla dezorientację kryształu: rozmiar okręgu niesie informację o tym, jak bardzo próbka jest odchyłona od bieguna (ang. *zone axis*). Obraz z Rys. 4.8 b powstał przez pochylenie kryształu szafiru o kąt $0,1^\circ \alpha$ i $-0,9^\circ \beta$ względem orientacji na Rys. 4.8 a.



Rys. 4.8 Obraz dyfrakcyjny a) zorientowanego i b) zdeorientowanego monokryształu szafiru. Linie Kikuchiego wskazują biegun kryształu będący w środku ZOLZ. c) Obraz dyfrakcyjny ilustrujący linie Kikuchiego ze wskazaną parą pasm pochodzącymi od jednej płaszczyznami (zaznaczone strzałkami). Obraz z panelu c) zaczerpnięto ze źródła¹²⁸.

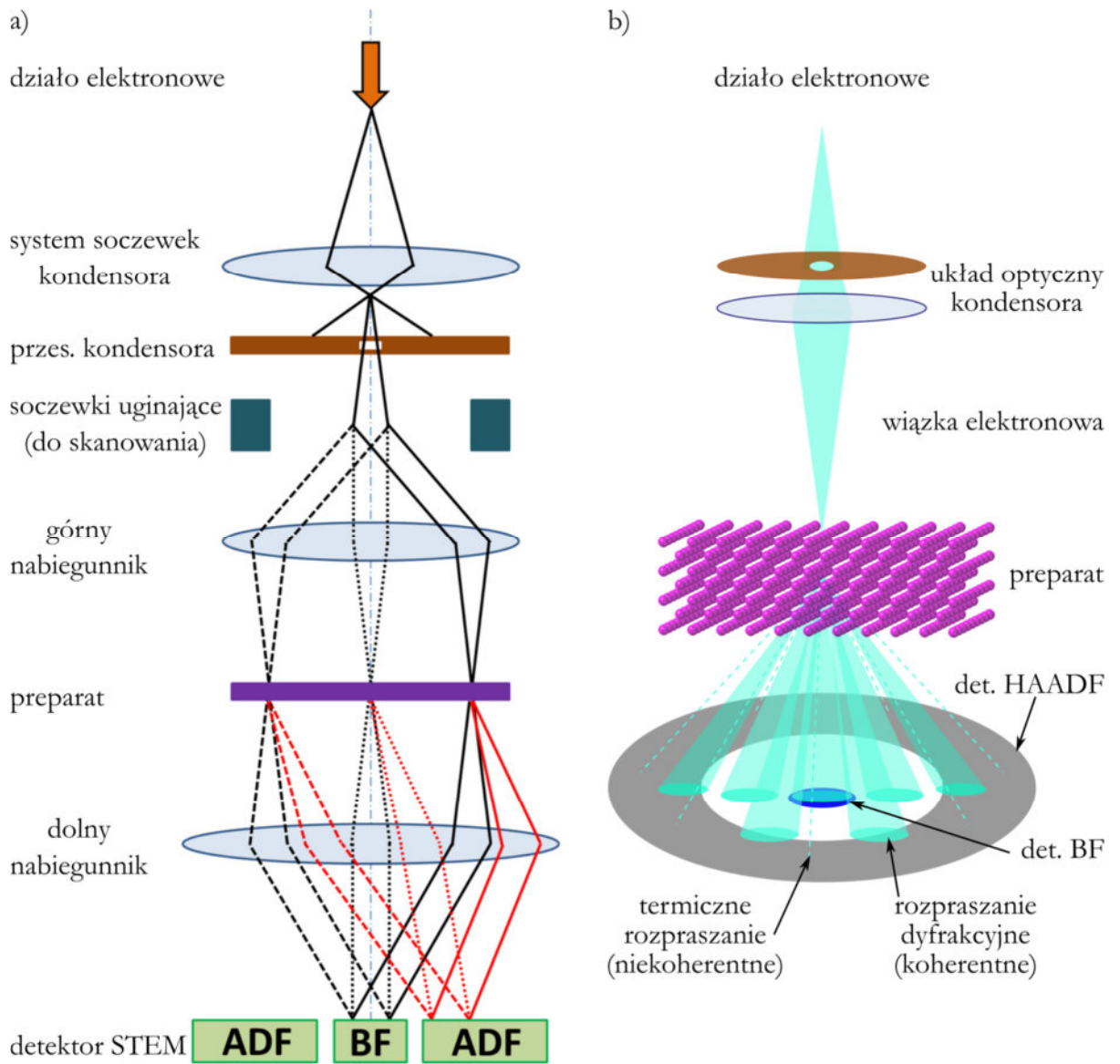
Ważnym zagadnieniem związanym z dyfrakcją elektronową są linie Kikuchi (Rys. 4.8 c). Powstają one w wyniku sekwencji rozpraszania nieelastycznego, a następnie elastycznego. Początkowo, elektron z wiązki pierwotnej rozprasza się ze stratą energii np. na rzecz wzbudzenia fononów. Może on ponownie oddziaływać z próbką i ulec rozproszeniu elastycznemu na płaszczyznach kryształu. W obrazie falowym tego zjawiska po pierwszym ugięciu fali elektronowej, zgodnie z zasadą Huygensa, powstają nowe fale kuliste. Mają one największe natężenie w kierunku, jakim poruszał się elektron wiązki i coraz mniejsze wraz ze wzrostem kąta od owego kierunku. W związku z tym, gdy spełniają one warunek dyfrakcyjny, dają silniejsze lub słabsze odbicie. W trójwymiarowym ujęciu próbki tworzą się stożki intensywności, przy czym jeśli ma on większą intensywność, niż tło, spowoduje pojawienie się jasnej linii, jeśli niższą – ciemnej. Stożki są odchylone symetrycznie od odbijającej płaszczyzny o kąt Bragga θ . W dwuwymiarowym rzucie owych stożków widoczne są pasma z parami jasną i ciemną linią – linie Kikuchi. Odpowiadają one konkretnym rodzinom płaszczyzn, dostarczają informacji na temat jakości struktury czy orientacji kryształu. Są silnie widoczne w grubych próbkach, co jest związane ze zwiększonym prawdopodobieństwem na zajście sekwencji rozproszenia nieelastycznego i elastycznego. W przeciwieństwie do sfery Ewalda, której konstrukcja zależy od wiązki, linie Kikuchi są zależne od orientacji próbki.

4.1.5 Obraz skaningowy (STEM)

W odróżnieniu od trybu obrazowego TEM, gdzie wiązka padająca na preparat jest falą płaską, w trybie skaningowym STEM (ang. *Scanning Transmission Electron Microscopy*) wykorzystuje się silnie skupioną, zbieżną wiązkę (falę kulistą). Jest ona przesuwana po obszarze preparatu, a wygenerowane sygnały są rejestrowane przez wybrany detektor punkt po punkcie, tworząc obraz piksel po pikselu¹²⁹. W wyniku użycia trybu skaningowego otrzymywany obraz jest cyfrowy.

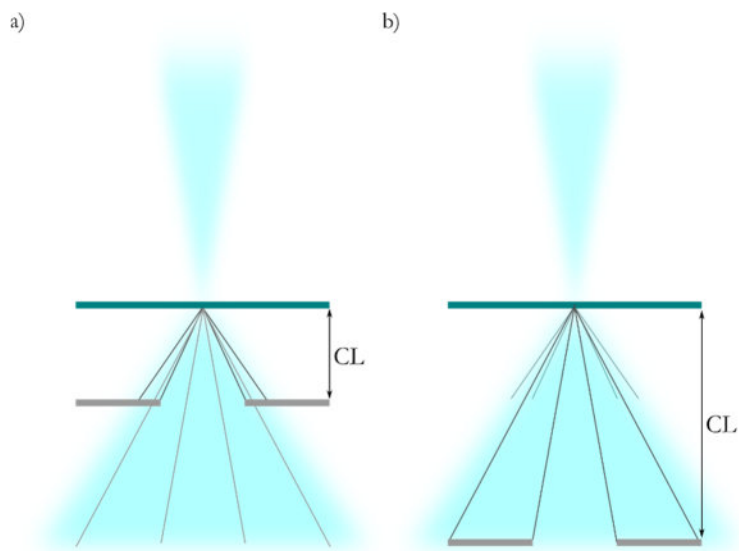
Na Rys. 4.9 a) przedstawiono schemat konfiguracji poszczególnych elementów kolumny mikroskopu biorących udział w formowaniu zbieżnej, sub-nanometrowej wiązki skanującej. Wiązka – sonda, po przejściu przez układ optyczny kondensora, w tym obciążeniu przez przesłonę C2, może być przesuwana przez soczewki uginające (deflektor), co umożliwi skanowanie punkt po punkcie. Rozproszona na preparacie wiązka trafia na detektor umieszczony w płaszczyźnie dyfrakcyjnej tworząc CBED (ang. *Convergence Beam Electron Diffraction*).

W technice STEM używane są różnego rodzaju detektory. Zbieranie sygnału w jasnym polu BF może być realizowane poprzez detektory w kształcie dysków o różnej średnicy. Z kolei pomiar w ciemnym polu DF odbywa się z zastosowaniem detektorów w kształcie pierścienia, które charakteryzują się średnicą wewnętrzną i zewnętrzną. Detektory ADF (*Angular Dark Field*) dzielą się na typy w zależności od zakresu kąтового rozumianego jako przedziału między minimalnym a maksymalnym kątem rozproszonej wiązki względem osi optycznej: LAADF (*Low-Angle Angular Dark Field*), MAADF (*Medium-Angle Angular Dark Field*) and HAADF (*High-Angle Angular Dark Field*). Badania prezentowane w niniejszej pracy były wykonywane z użyciem detektora HAADF o zakresie od 145-154 mrad (długość kamery 37 mm) – 16-97 mrad (długość kamery 360 mm).



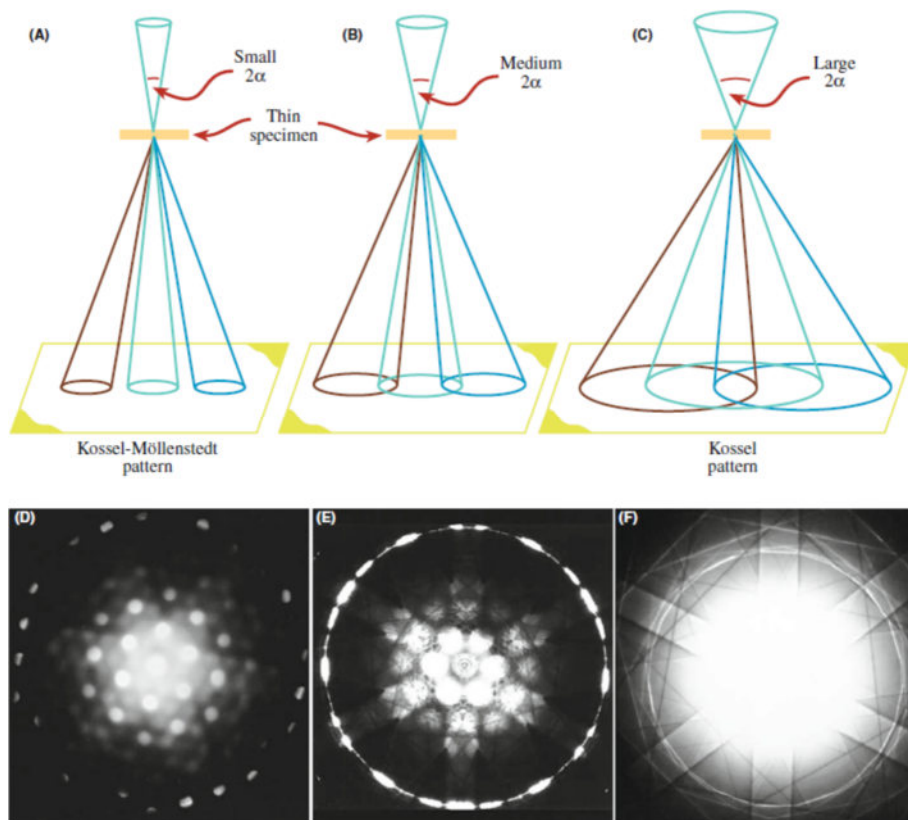
Rys. 4.9 Idea tworzenia obrazu w trybie STEM: a) ze zwróceniem uwagi na elementy biorące udział w formowaniu wiązki oraz b) rejestracji rozproszonej wiązki przez detektory HAADF i BF. Panel a) przygotowano w oparciu o źródło¹³⁰.

W zależności od wybranego zakresu kąтового, rejestrowany jest innego rodzaju sygnał, co determinuje interpretację otrzymanego obrazu (Rys. 4.9 b). Obrazy rejestrowane na detektorach BF, zgodnie z zasadą wzajemności, odpowiadają obrazom BF w TEM. Dla niedużych kątów rozpraszania główny udział we wzorze CBED stanowią dyski Bragga powstałe w wyniku rozpraszania elastycznego, niosą więc informacje na temat odkształceń w próbce. Na detektorze HAADF w większości rejestrowane są elektrony termicznie rozproszone (TDS, ang. *Thermal Diffuse Scattering*) pochodzące z oddziaływania z fononami oraz dyski Bragga wyższych rzędów (HOLZ). Kontrast obrazów z HAADF w dużej mierze zależy od masy atomowej pierwiastków w materiale, ale również od czynników strukturalnych. O ile detektor posiada określoną geometrię, możliwe jest sterowanie elektroniczne z poziomu operatora parametrem długości kamery (CL), co wpływa na zakres kątowy i otrzymany kontrast w następujący sposób: krótsza kamera przekłada się na zbieranie sygnału rozproszonego pod wyższym kątem (Rys. 4.10 a), zaś dłuższa – pod niższym (Rys. 4.10 b).



Rys. 4.10 Ideowy schemat wpływu długości kamery CL na zakres rejestrowanych kątów na detektorze.

Czynnikiem mającym wpływ na rejestrowany sygnał CBED jest również kąt zbieżności wiązki regulowany przesłoną C2, co ilustruje Rys. 4.11. Czym kąt zbieżności jest większy, tym większy rozmiar mają dyski Bragga oraz niosą więcej informacji o lokalnej strukturze. Duża wartość kąta zbieżności oznacza nakładanie się dysków (wzór Kossela, Rys. 4.11. c, f). Prowadzi to do trudności w analizie, jednakże w celu uzyskania wysokiej (atomowej) rozdzielczości obrazu konieczne jest, aby średnica wiązki była mniejsza niż komórka elementarna kryształu i jednocześnie kąt zbieżności był większy niż kąt braggowski (aby mogła zachodzić interferencja fal ugiętych elektronów) – opisane warunki wiążą się z przekrywaniem dysków CBED. Obraz dyfrakcyjny powstały w warunkach, gdy kąt zbieżności jest na tyle mały, że dyski są rozdzielone nazywany są wzorem Kossela-Mollenstedta (Rys. 4.11 a, d).

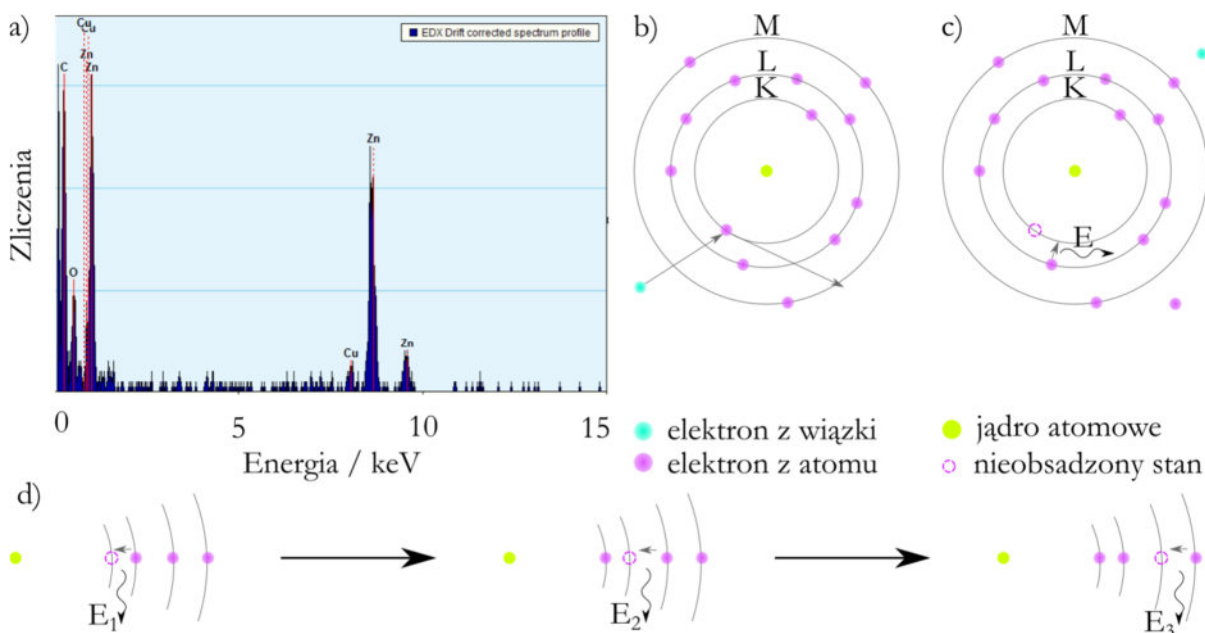


Rys. 4.11 Wpływ kąta zbieżności wiązki na obraz CBED. Ilustrację zaczerpnięto ze źródła.¹³¹

Czynnikiem mającym wpływ na interpretację obrazów STEM jest również zjawisko kanালowania (ang. *channeling*). Występuje ono w przypadku obrazowania zorientowanego kryształu i polega na „ułatwionym” propagowaniu się wiązki skanującej wzdłuż kanałów między kolumnami atomowymi. Prowadzi to do wzmocnienia sygnału i zwiększenia kontrastu.

4.1.6 Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energetyczną (EDX)

EDX/EDS/EDXS (ang. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) jest analityczną techniką analizy pierwiastkowej materiału. W ramach niniejszych badań używana była zarówno w mikroskopii TEM, jak i SEM. Podstawą działania modułu EDX jest wzbudzenie preparatu wiązką elektronową, w skutek czego emitowany zostaje charakterystyczny dla danego pierwiastka kwant energii wypromieniowywany w postaci promieniowania X-ray. Otrzymane widmo przedstawia ilości zliczeń takich rejestracji w funkcji energii, unikalnej dla danego atomu (przykład zamieszczono na Rys. 4.12 a)).

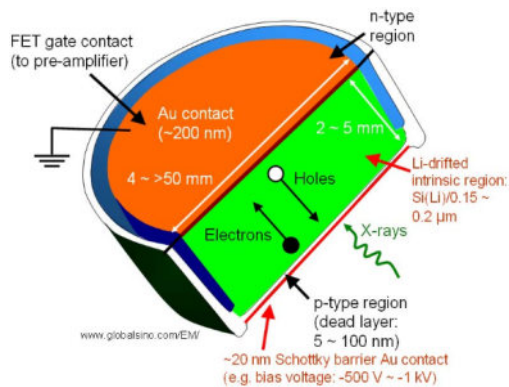


Rys. 4.12 a) Przykładowe widmo EDX z danego punktu oświetlanego przez zbieżną wiązkę STEM. Panele b) i c) przedstawiają zasadę działania techniki EDX: wybijanie elektronu z wewnętrznej powłoki przez elektron z wiązki (b) oraz obsadzanie powstałego stanu wolnego przez elektron z wyższej powłoki oraz wypromieniowanie charakterystycznej dla badanego pierwiastka energii. Panel d) ilustruje przyczynę powstawania kaskady kwantów energii dla danego atomu.

Początkowo, próbka zawiera niewzbudzone atomy (w stanie podstawowym), więc elektrony obsadzają najniższe dozwolone poziomy energetyczne. Wiązka elektronowa skupiana jest na preparacie i może wzbudzić elektron z wewnętrznej powłoki atomu, wybijając go i tworząc jednocześnie stan wolny (Rys. 4.12 b)). Następnie, elektron z wyższej energii (o większej energii niż elektron wyrzucony) obsadza powstały stan nieobsadzony. Zgodnie z zasadą zachowania energii, wypromieniowany zostaje kwant energii o wartości równej różnicy energii początkowej elektronu z wyższej powłoki i elektronu wybitego. Wartość ta jest z zakresu rentgenowskiego (Rys. 4.12 c)). Jednakże, można zauważyć (Rys. 4.12 d)), że po obsadzeniu wolnego stanu przez elektron z wyższej powłoki, sam pozostawia nieobsadzony stan. Wówczas kolejny elektron, o jeszcze większej energii obsadza nowy nieobsadzony stan. Emitowane są kolejne kwanty promieniowania rentgenowskiego, tworząc kaskadę – „odcisk palca” danego pierwiastka.

Konsekwencją jest występowanie (na ogół) kilku linii tworzących unikalny zestaw odpowiadający możliwym kolejnym przejściom elektronów z wyższych powłok na niższe, pojawiające się kolejno nieobsadzone stany. Zwyczajowo, przejścia oznacza się wg notacji Siegbahna, wskazując na jaki stan z jakiego przechodzi elektron emitując promieniowanie X, np. $K\alpha_1$ (poziom $L_3 \rightarrow K$). Ilość zliczeń (wysokość pików) na detektorze odpowiadająca danym liniom zależy od ilości atomów pierwiastka, ale również od prawdopodobieństwa, który elektron atomu zostanie wybity wiązką. Lekkie atomy wykazują tendencję do łatwiejszego wybijania elektronów z wewnętrznych powłok, z kolei cięższe pierwiastki – z bardziej zewnętrznych. Prawdopodobieństwo to wynika z ekranowania przez elektrony na zewnętrznych powłokach atomu. Uwzględniając powyższe czynniki, możliwa jest zarówno identyfikacja pierwiastkowa, ale także wskazanie proporcji między nimi.

Mikroskop Titan został wyposażony z detektor EDX wykonany w technologii SSD (ang. *Solid State Detector*), którego schemat budowy przedstawia Rys. 4.13. Kwant energii w zakresie promieniowania rentgenowskiego po wypromieniowaniu z obszaru próbki, najpierw trafia na ochronne okienko detektora, następnie na obszar kryształowy krzemu domieszkowanego litem Si(Li) – obszaru w którym powstają pary elektron-dziura, przetwarzane następnie na sygnał elektryczny, wzmacniany tak, aby amplituda sygnału odpowiadała energii promieniowania. Zebrane impulsy są przetwarzane w analizatorze wielokanałowym z podziałem na kanały energetyczne tworząc histogram, a ostatecznie widmo energetyczne EDX.



Rys. 4.13 Schemat budowy detektora EDX w technologii SSD. Obraz zaczerpnięto ze źródła¹³².

4.1.7 Holografia pozaosiowa

Jedną z licznych zalet transmisyjnej mikroskopii elektronowej jest możliwość badania właściwości magnetycznych materiałów, wśród których można wymienić m.in. holografie *in-line*, którą zaproponował D. Gabor w 1951 roku^{133,134}. Idea polega na uzyskaniu informacji o przesunięciu fazowym fali elektronowej (co jest skorelowane z m.in. polem magnetycznym materiału) na podstawie analizy serii obrazów wykonanych przy różnym rozogniskowaniu¹³⁵. Inną szeroko znaną techniką jest mikroskopia Lorentzowska (LTEM). Wówczas badania wykonywane są przy wyłączonej standardowej soczewce obiektywu, co pozwala na wyeliminowanie wpływu zewnętrznego pola magnetycznego na preparat. Obrazy domen magnetycznych są otrzymywane w oparciu o indukowaną polem namagnesowanej próbki siłą Lorentza w płaszczyźnie preparatu¹³⁶. Analiza własności magnetycznych może być również przeprowadzona z użyciem techniki różnicowego kontrastu fazowego (ang. *Differential phase-contrast*, DPC), która została zaproponowana w 1978 roku przez J.N. Chapmana z zespołem¹³⁷. Podczas skanowania preparatu w trybie STEM rejestrowane są lokalne przesunięcia intensywności obrazu dyfrakcyjnego na segmentowym detektorze, co odpowiada przesunięciu

fazowemu funkcji falowej skanującej wiązki. Użycie techniki DPC wymaga czułego segmentowego detektora¹³⁸.

Istotnym ograniczeniem TEM jest fakt, że na obrazie rejestrowana jest przestrzenna dystrybucja intensywności I fali elektronowej, zaś informacja o fazie zostaje utracona. Funkcja falowa po przejściu przez preparat może być przedstawiona jako

$$\varphi(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r})e^{i\theta(\mathbf{r})} \quad 4.13$$

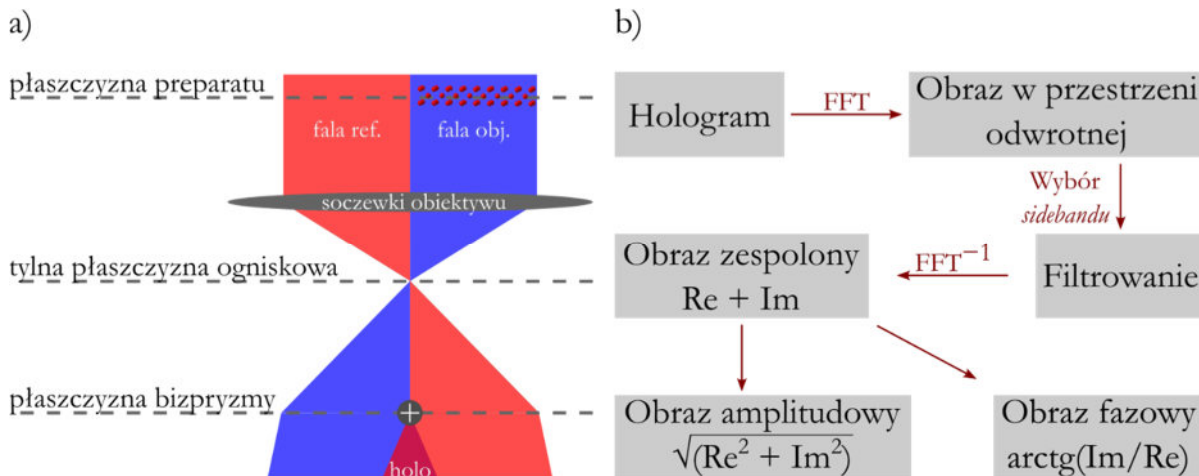
gdzie: A – amplituda, θ – całkowite przesunięcie fazowe.

W praktyce, aby określić funkcję falową należy uwzględnić czynniki związane z samym mikroskopem: TF (ang. *Transfer Function*) i APF (ang. *Aperture Function*). Ponadto, FT oznacza operator transformacji Fouriera (ang. *Fourier Transform*), definiujący ciągłą transformację Fouriera w dwóch wymiarach. Wówczas funkcja falowa w tylnej płaszczyźnie ogniskowej soczewki obrazowej (I obraz dyfrakcyjny) ma postać:

$$\Psi(k_x, k_y) = FT[\varphi(\mathbf{r})] \times e^{iTF} \times APF \quad 4.14$$

W płaszczyźnie obrazu rzeczywistego funkcja falowa jest wyrażona przez odwrotną transformację Fouriera funkcji 4.14, a wynikająca z niej intensywność na obrazie jest równa jej modułowi. Co istotne, biorąc pod uwagę powyższe oraz fakt w jaki sposób określa się TF i APF, intensywność na obrazie rzeczywistym jest zależna od rozogniskowania, aberracji oraz całkowitego przesunięcia fazowego¹³⁹. W uproszczeniu zaś można przyjąć:

$$I(\mathbf{r}) = |A(\mathbf{r})|^2 \quad 4.15$$



Rys. 4.14 a) Idea powstawania hologramu off-axis: czerwone obszary reprezentują falę referencyjną, zaś niebieskie – falę powstałą w wyniku oddziaływania z preparatem. Dzięki użyciu bizpryzmy następuje interferencja fal i powstaje hologram. b) Zasada rekonstrukcji hologramu, opracowano na podstawie^{140,141}

Do wytworzenia hologramu zawierającego informacje nie tylko o amplitudzie, ale też o fazie niezbędne są dwie fale elektronowe. Rys. 4.14 przedstawia schematycznie zasadę powstawania hologramu, przy czym kolor czerwony odnosi się do fali referencyjnej (próżni), zaś niebieski do fali powstałej w wyniku oddziaływania z badanym obiektem. W przypadku standardowego mikroskopu, gdzie próbka jest umieszczona w polu soczewki obiektywu, preparat może zostać namagnesowany polem soczewek. Soczewki obiektywu mogą też zostać wyłączone, przez co uchwyt znajduje się w szczątkowym polu magnetycznym ($\sim mT$). W płaszczyźnie I obrazu rzeczywistego, gdzie zazwyczaj umieszczone są przesłony selekcyjne (SA), wsuwana jest bipryzma, co zapewnia optymalne warunki¹⁴². Dodatkowo naładowane włókno zakrzywia tor

elektronów tak, że stowarzyszone z nimi fale referencyjna i obiektu interferują ze sobą tworząc hologram. Warto zwrócić uwagę, że aby kontrast uzyskanych prążków interferencyjnych był wysoki, interferujące fale muszą być koherentne, a co za tym idzie źródło elektronów – wysokiej jakości (najlepsze są działa elektronowe typu *Cold Emission Field*). W przybliżeniu można przyjąć, że prążki pozostają równoległe do bipryzmy, więc wymagana jest spójność interferujących fal tylko w kierunku prostopadłym do prążków. Dzięki celowemu utworzeniu wysoce astygmatycznej wiązki soczewkami kondensora (elipsy), której wielka oś jest prostopadła do włókna bipryzmy, koherencja fal zostaje zachowana w wymaganym kierunku, przy jednoczesnym szerokim polu widzenia w drugim, równoległym do włókna kierunku¹⁴¹. W praktyce, na hologramie zostają zapisane informacje zawierające artefakty pochodzące od niedoskonałego układu rzeczywistego, więc wykonywany jest dodatkowy hologram wykonany w całości z próżni, w warunkach jak najbardziej zbliżonych do hologramu z preparatu. Wówczas możliwe jest „odjęcie” artefaktów.

Intensywność hologramu w przestrzeni rzeczywistej można opisać wzorem (4.16) jako kwadrat modułu sumy fali elektronowej pochodzącej od preparatu oraz nachylonej fali referencyjnej (co jest określone przez wektor sieci odwrotnej $\mathbf{q} = \mathbf{q}_e$)¹⁴³

$$I_h(\mathbf{r}) = |\varphi_p(\mathbf{r}) + e^{2\pi i \mathbf{q}_e \cdot \mathbf{r}}|^2 \quad 4.16$$

Indeks „p” oznacza „preparat” i odnosi się fali elektronowej powstałej w wyniku oddziaływania z próbką. Po wstawieniu równania 4.13 do 4.16, skorzystania ze wzoru Eulera oraz zależności trygonometrycznej: $\cos(\alpha+\beta) = \cos\alpha\cos\beta - \sin\alpha\sin\beta$ intensywność na hologramie można sprowadzić do następującego wyrażenia:

$$I_h(\mathbf{r}) = 1 + A_p^2 + 2A_p \cos[2\pi \mathbf{q}_e \cdot \mathbf{r} + \theta(\mathbf{r})] \quad 4.17$$

Celem wykonania rekonstrukcji hologramu i wyłonienia informacji o fazie i amplitudzie należy wykonać transformatę Fouriera intensywności hologramu przechodząc z dziedziny położeniowej \mathbf{r} na pędową \mathbf{q} . Korzystając z zależności, że transformata Fouriera iloczynu funkcji jest równa splotowi ich transformat oraz własności delty Diraca $\delta(\mathbf{q})$.

$$\text{TF}[I_h(\mathbf{r})] = \delta(\mathbf{q}) + \text{TF}[A_p^2(\mathbf{r})] + \delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}_e) \otimes \text{TF}[A_p(\mathbf{r})e^{i\theta(\mathbf{r})}] + \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_e) \otimes \text{TF}[A_p(\mathbf{r})e^{-i\theta(\mathbf{r})}] \quad 4.18$$

Pierwszy wyraz równania 4.18 (wynikający z referencji) oraz drugi wyraz (odpowiadający TF obrazu wykonanego w jasnym polu) stanowią pik centralny na obliczonej dwuwymiarowej transformacie. Dwa kolejne człony opisują refleksy tzw. *sidebandy* wycentrowane w punktach $\mathbf{q} = \mathbf{q}_e$ i $\mathbf{q} = -\mathbf{q}_e$, które zawierają informacje o przesunięciu fazowym. Idea procedury rekonstrukcji hologramu została przedstawiona na panelu b) Rys. 4.14. Po wykonaniu hologramu zgodnie z powyższym opisem należy obliczyć transformatę Fouriera (w praktyce obliczana jest szybka transformata Fouriera, FFT). Następnie, po wyborze jednego z refleksów bocznych, zawierających informację o fazie przeprowadzana jest procedura filtrowania: okno Hanninga (ang. *Hanning window*). Rozmiar okna musi być na tyle duże, aby uniknąć odfiltrowania informacji o wysokiej częstotliwości. Z kolei zbyt małe okno Hanninga spowoduje rozmycie zrekonstruowanego obrazu¹⁴⁴. Za pomocą odwrotnej transformaty Fouriera (odwrotnej szybkiej transformaty; $2D\text{FFT}^{-1}$) wyznaczony zostaje zespolony obraz w przestrzeni położeniowej, przy czym zachowane zostają zarówno informacje o amplitudzie (wówczas wyświetlane jest pierwiastek z sumy kwadratów części rzeczywistej i urojonej), jak i fazie (arcus tangens z iloczynu części zespolonej i rzeczywistej).

Związek między obserwowanym za pomocą holografii elektronowej przesunięciem fazowym $\theta(\mathbf{r})$ a potencjałem elektrostatycznym $V(x,y,z)$ i składową indukcji magnetycznej B_{\perp} w płaszczyźnie preparatu jest następujący:

$$\theta(\mathbf{r}) = C_E \int V(x,y,z) dz - \frac{e}{\hbar} \iiint B_{\perp}(x,y,z) dx dy dz \quad 4.19$$

gdzie C_E jest stałą zależną od przyspieszenia elektronów: $C_E = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{E+E_0}{E(E+2E_0)}$; λ – relatywistyczna długość fali, E – energia kinetyczna, E_0 – energia spoczynkowa elektronu; dla przyspieszenia 300 kV współczynnik C_E wynosi $6,53 \cdot 10^6 \text{ rad} \cdot \text{V}^{-1} \text{m}^{-1}$. Z kolei $e/\hbar = 2\pi/\Phi$, zaś Φ to fluks – kwant strumienia magnetycznego. Jeśli założyć przypadek 1D (gdzie współrzędna x jest wzdłuż ND) oraz że potencjał V oraz B_{\perp} są stałe na drodze elektronu w preparacie o grubości t równanie 4.19 można uprościć do wyrażenia¹⁴³:

$$\theta(x) = C_E V(x)t(x) - \frac{e}{\hbar} \int B_{\perp}(x)t(x) dx \quad 4.20$$

Powyższe rozumowanie jest prawidłowe tylko przy pominięciu efektów dyfrakcji dynamicznej oraz założeniu, że próbka jest cienka i słabo rozpraszająca. W przypadku analiz holograficznych materiałów niemagnetycznych, jak np. rdzenie H-ND ZnO o grubości ponad 100 nm należy dokładniej omówić zagadnienie członów przesunięć fazowych. Wówczas całkowite przesunięcie fazy fali elektronowej po przejściu przez preparat można podzielić na kilka członów: C – krystalograficzny, E – elektrostatyczny i G – geometryczny (równanie 4.21)¹⁴⁵:

$$\theta(\mathbf{r}) = \theta_C(\mathbf{r}) + \theta_E(\mathbf{r}) + \theta_G(\mathbf{r}) \quad 4.21$$

Krystaliczny wkład przesunięcia fazowego wynika z uwzględnienia dynamicznej dyfrakcji na kryształach i stanowi podwaliny pod technikę Dark-Field Electron Holography¹⁴⁵. Często wkład czynnika krystalograficznego może stanowić przeszkodę w interpretacji. Żeby uniknąć tego zagadnienia można zdezorientować preparat. Całkowite przesunięcie fazowe spowodowane potencjałem elektrostatycznym można podzielić na wkład od średniego potencjału wewnętrznego próbki (ang. *Mean Inner Potential*, MIP) oraz wewnętrzne lub zewnętrzne pola elektryczne. Człon opisany jako geometryczny jest związany z naprężeniami w materiale, zniekształcenia sieci spowodowane odkształceniem, czy fluktuacjach składu, które można opisać jako zniekształcenie sieci krystalicznej¹⁴⁶.

Powyżej (równania 4.19 i 4.20) zapisano zależność przesunięcia fazowego od potencjału (składowej indukcji magnetycznej w płaszczyźnie próbki). Korzystając z różniczkowej formy prawa Gaussa:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad 4.22$$

(ρ – gęstość ładunku) oraz zależności:

$$\mathbf{E} = -\nabla V \quad 4.23$$

wynika, że:

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad 4.24$$

Znak drugiej pochodnej potencjału elektrostatycznego po odległości wskazuje na znak ładunku go wytwarzającego:

$$\nabla^2 V = <0 \rightarrow \text{dodatni ładunek}$$

$$\nabla^2 V = >0 \rightarrow \text{ujemny ładunek}$$

Zostanie przedstawione wyprowadzenie, pozwalające obliczyć projekcję liniowej gęstości ładunku w ND i zerowej indukcji magnetycznej. Elektrony poruszają się w kierunku z. Wówczas:

$$\theta(x,y) = C_E \int V(x,y,z) dz \quad 4.25$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \theta(x,y) = C_E \int \frac{\partial}{\partial x} V(x,y,z) dz \quad 4.26$$

Wzdłuż kierunku widoczna jest tylko projekcja na detektor w płaszczyźnie (x,y), zaś składowa pola elektrycznego wzdłuż kierunku x:

$$E_x^{\text{proj}}(x,y) = \int E_x(x,y,z) dz \quad 4.27$$

oraz:

$$E_x(x,y,z) = -\frac{\partial V(x,y,z)}{\partial x} \quad 4.28$$

Po podstawieniu 4.28 do 4.26:

$$\frac{\partial}{\partial x} \theta(x,y) = -C_E \int E_x(x,y,z) dz \quad 4.29$$

Co po skorzystaniu z zależności 4.27 i po prostym przekształceniu prowadzi do wyrażenia:

$$E_x^{\text{proj}}(x,y) = -\frac{1}{C_E} \frac{\partial}{\partial x} \theta(x,y) \quad 4.30$$

Można zdefiniować „projekcję” powierzchniowej gęstości ładunku $\sigma(x,y)$:

$$\sigma(x,y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x,y,z) dz \quad 4.31$$

Korzystając z różniczkowej postaci prawa Gaussa (4.22) można zapisać następujące wyrażenie:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \nabla \cdot \mathbf{E}(x,y,z) dz = \frac{1}{\epsilon_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x,y,z) dz \quad 4.32$$

Rozpisana zostanie lewa strona równania 4.32:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \nabla \cdot \mathbf{E}(x,y,z) dz &= \frac{\partial}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} E_x dz + \frac{\partial}{\partial y} \int_{-\infty}^{+\infty} E_y dz + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial z} E_z dz \\ &= E_x^{\text{proj}}(x,y) + E_y^{\text{proj}}(x,y) + E_z(x,y,z) \Big|_{-\infty}^{+\infty} \end{aligned} \quad 4.33$$

Wracając do równania 4.32 z uwzględnieniem 4.31:

$$E_x^{\text{proj}}(x,y) + E_y^{\text{proj}}(x,y) + E_z(x,y,z) \Big|_{-\infty}^{+\infty} = \frac{\sigma(x,y)}{\epsilon_0} \quad 4.34$$

Po przyjęciu założenia, że w granicach $-\infty$ i $+\infty$ składowa natężenia pola elektrycznego dąży do zera: $\lim_{z \rightarrow -\infty} E_z = 0$, $\lim_{z \rightarrow +\infty} E_z = 0$, oraz zauważeniu, że składowa y również wynosi zero dla w przybliżeniu nieskończonego naładowanego pręta:

$$\frac{\partial}{\partial x} E_x^{\text{proj}}(x,y) = \frac{\sigma(x,y)}{\epsilon_0} \quad 4.35$$

$$\epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial x} E_x^{\text{proj}}(x,y) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(x,y) dx \quad 4.36$$

Projekcję liniowej gęstości ładunku wzdłuż ND $\lambda(y)$ można zdefiniować:

$$\lambda(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(x,y) dx \quad 4.37$$

Po wstawieniu zależności 4.37 do 4.36:

$$\begin{aligned}\lambda(y) &= \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial x} E_x^{\text{proj}}(x,y) dx = \varepsilon_0 (E_x^{\text{proj}}(+\infty,y) - E_x^{\text{proj}}(-\infty,y)) = \\ &= -\frac{\varepsilon_0}{C_E} \left(\frac{\partial}{\partial x} \theta_x^{\text{proj}}(+\infty,y) - \frac{\partial}{\partial x} \theta_x^{\text{proj}}(-\infty,y) \right)\end{aligned}\quad 4.38$$

Zależność 4.38 przedstawia projekcję liniowej gęstości ładunku. W przedstawionym przykładzie bardzo długiego ND, $\lambda(y)$ jest funkcją wzdłuż jego osi. Wartość nie jest zerowa tylko w przypadku asymetrii przesunięcia fazowego wokół ND.

W rozważaniach próbek o właściwościach magnetycznych, w przypadku których można zaniedbać wkład geometryczny i krystalograficzny przesunięcia fazowego, całkowite przesunięcie fazowe ma składowe wynikające z oddziaływania elektronu wiązki ze składową indukcji magnetycznej B_{\perp} w płaszczyźnie preparatu oraz potencjałem elektrostatycznym V .

Zastosowanie tzw. metody *upside-downside* umożliwia odseparowanie członu magnetycznego i elektrycznego fazy^{147,148}. Wykonywana jest dwukrotnie procedura otrzymywania hologramu. Za drugim razem preparat jest ustawiany w uchwycie „do góry nogami” względem pierwszego pomiaru, co w połączeniu z faktem, że taki obrót nie zmienia kierunku pola elektrostatycznego w próbce, ale odwraca kierunek pola magnetycznego, umożliwia odseparowanie odpowiednich członów fazowych (równania 4.39 i 4.40¹⁴⁹).

$$\begin{cases} \theta^d = \theta_e - \theta_m \end{cases} \quad 4.39$$

$$\begin{cases} \theta^u = \theta_e + \theta_m \\ \theta_m = \theta^u - \theta^d \\ \theta_e = \theta^u + \theta^d \end{cases} \quad 4.40$$

Gdzie indeksy u odnoszą się do pomiaru *upside*, d – *downside*.

Po odjęciu przesunięć fazowych na obrazach „upside” oraz „downside” otrzymany wynik jest przesunięciem fazowym elektronu wiązki w związku z jego oddziaływaniem ze składową pola magnetycznego preparatu w płaszczyźnie próbki. Wówczas przesunięcie fazowe $\theta(x,y)$:

$$\theta(x,y) = \frac{e}{\hbar} \int_0^t B_{\perp}(x,y,z) dz = \frac{2\pi}{\Phi} \int_0^t B_{\perp}(x,y,z) dz \quad 4.41$$

Z kolei projekcja strumienia pola magnetycznego Φ_{proj} :

$$\Phi_{\text{proj}}(x,y) = \int_0^t B_{\perp}(x,y,z) dz = \frac{2\pi}{\Phi} \theta(x,y) \quad 4.42$$

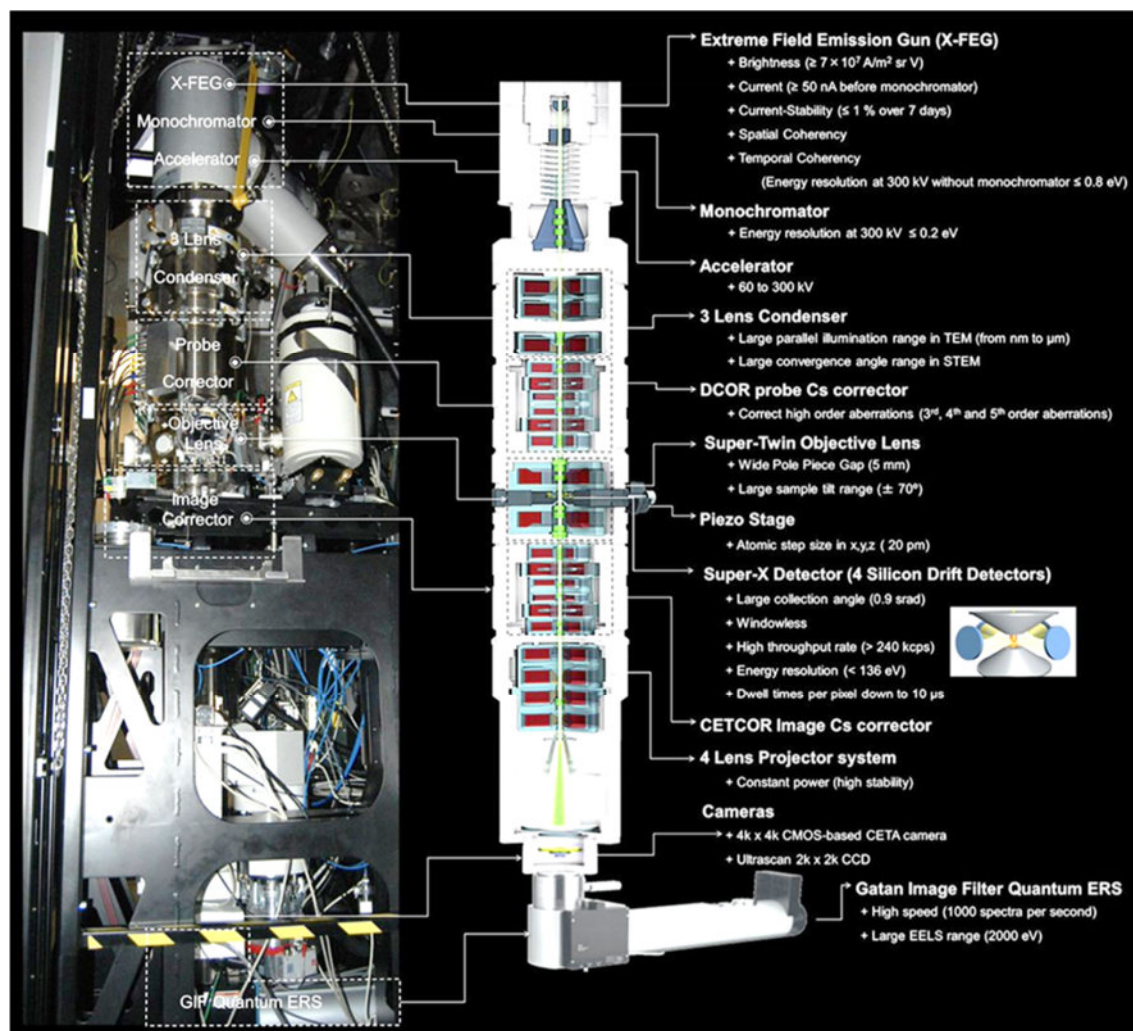
i jest proporcjonalna do przesunięcia fazowego.

4.1.8 Wyposażenie mikroskopu TEM

Podczas badań realizowanych w czasie doktoratu głównym narzędziem badawczym był mikroskop TEM Titan Cubed 80-300 (FEI / Thermo Fisher) zainstalowany w Instytucie Fizyki PAN. Badania uzupełniające wykonywano także na unikatowym mikroskopie I2TEM Hitachi zlokalizowanym w CEMES w Tuluzie we Francji. Schemat budowy TEM Titan zamieszczono na Rys. 4.15.

Na szczycie kolumny umieszczone jest źródło elektronów: działło X-FEG wraz z monochromatorem (dla 300 kV rozdzielczość energetyczna < 0.2 eV). Następnie w obszarze kondensora wiązka jest formowana jako zbieżna w STEM (standardowo w badaniach kąt zbieżności wynosił 9.5 mrad) lub równoległa podczas obrazowania w TEM. Uchwyt umieszczony jest pomiędzy dwoma segmentami soczewki obiektywu, w polu magnetycznym

której znajduje się preparat. W trybie pracy Lorentza możliwe jest sterowanie polem soczewki obiektywu +/-10%, czego efektem ubocznym jest obrót obrazu, co jest widoczne często na obrazach holograficznych. Wiązka po przejściu przez preparat przechodzi przez system korekcji obrazu (Cs), którego zadaniem jest ograniczenie aberracji sferycznych. Obraz zostaje powiększony przez zespół soczewek projekcyjnych, po czym jest rejestrowany przez wybrany detektor. Detektor EDX umieszczony jest w pobliżu uchwyty w optymalnym ustawieniu preparatu $\alpha = 20^\circ$.



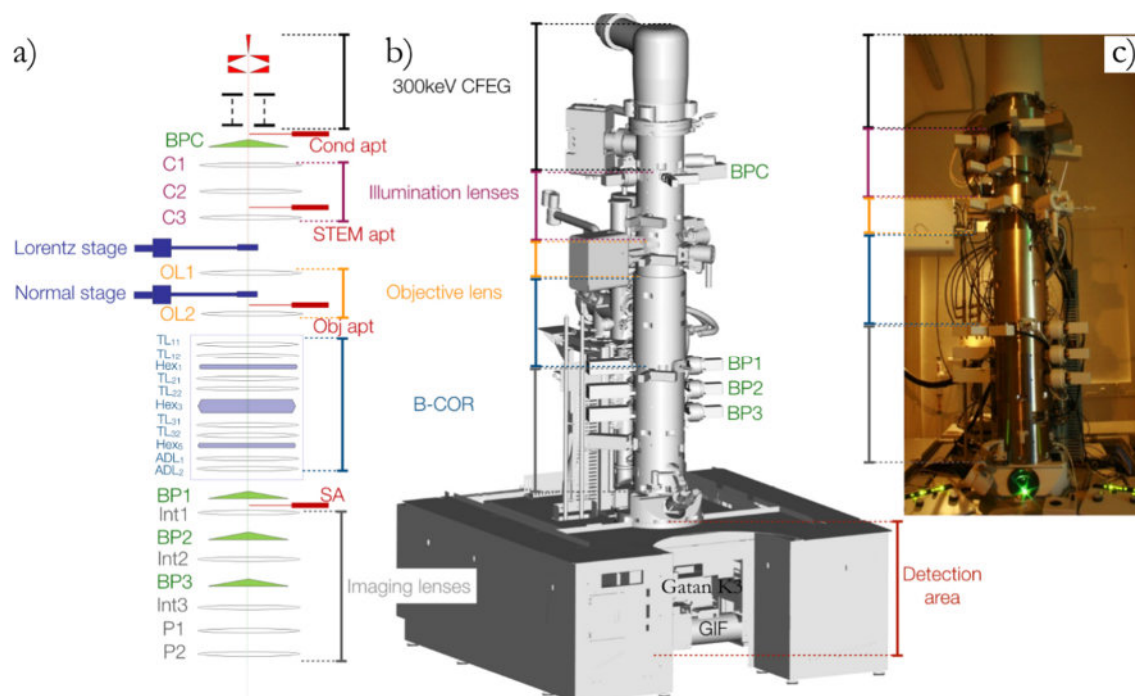
Rys. 4.15 Schemat ogólny budowy kolumny mikroskopu TEM z zaznaczonymi najważniejszymi elementami (zaczepnięto ze źródła¹⁵⁰).

Badania z użyciem Titan Cubed 80-300 były prowadzone przy napięciu przyspieszającym 300 kV w ultrawysokiej próżni. Korzystano z dwóch uchwyty: double-tilt ($\alpha = \pm 20^\circ$ $\beta = \pm 10^\circ$) Protochips Fusion (podczas eksperymentów in-situ) oraz double-tilt ($\alpha = \pm 30^\circ$ $\beta = \pm 30^\circ$) w pozostałych przypadkach. Mikroskop posiada następujące detektory:

- Gatan Ultrascan 1000 XP-P – kamera CCD (2048x2048, rozmiar piksela 15 μm)
- Quantum 966 ERS Gatan Image Filter (z elektrostatyczną przesłoną)
- Gatan BF/DF – detektory STEM
- Fischione Model 3000 HAADF – detektor STEM

Ponadto, Titan Cubed 300-80 został wyposażony m.in. w monochromator, bipryzmę, EDX Titan X-Twin (Ametek, Si(Li) SSD) oraz korektor aberracji sferycznej Cs.

Mikroskop I2TEM został zaprojektowany w ramach wspólnego projektu między CEMES a Hitachi, którego celem było stworzenie mikroskopu transmisyjnego przeznaczonego specjalnie do holografii. Schemat budowy kolumny zamieszczono na Rys. 4.16. Został wyposażony w działo elektronowe typu Cold FEG przyspieszające wiązkę napięciem 300 kV. Korekcja obrazu jest realizowana w szerokim polu widzenia, dzięki systemowi CEOS B-COR, który poprawia również aberrację coma B4. Dostępne są aż dwa możliwe pozycje umieszczenia uchwyty z preparatem: w standardowym miejscu w obszarze pomiędzy soczewkami obiektywu (*normal stage*), dzięki czemu możliwe jest oddziaływanie polem magnetycznym soczewki na preparat oraz *Lorentz stage*, ponad obiektywem, przez co możliwe jest wykonywanie pomiarów w szerszym polu widzenia, bez wpływu soczewek obiektywu. W dziale zainstalowane są trzy bipryzmaty (oznaczone BP1, BP2 i BP3), dostępne do stosowania w konfiguracji dwoma bipryzmami naraz w zależności od trybu pracy: w opcji z preparatem w *Lorentz stage*, w *normal stage* z włączoną soczewką obiektywu (tradycyjna konfiguracja HRTEM) lub z wyłączoną soczewką obiektywu (*Lorentz mode* w trybie holografii w standardowych mikroskopach). Rejestracja sygnału odbywa się z użyciem kamery bezpośredniej detekcji elektronów Gatan K3 lub systemu GIF.



Rys. 4.16 Schemat budowy mikroskopu I2TEM: a) układ optyczny, b) i c) budowa urządzenia. Zaczepnięto ze źródła¹⁵¹.

4.2 Metoda elementów skończonych (FEM)

Metoda elementów skończonych (ang. *Finite Element Method*, FEM) jest narzędziem numerycznym, które pozwala na przybliżone rozwiązanie zagadnień fizycznych m.in. z dziedziny akustyki, przepływu ciepła, przepływu gazów i cieczy, czy mechaniki. Celem stosowania metody jest odejście od prób analitycznego wyznaczenia rozwiązania złożonych układów. Podejście FEM bazuje na przedstawieniu (poprzez dyskretyzację) rzeczywistego układu jako skończonego zbioru elementów oraz zdefiniowaniu ich oddziaływań przez przypisane parametry (macierze). Ów macierze służą do wyznaczenia równań, które z kolei pozwalają na opis całego rozważanego układu. W ten sposób obliczenia mogą zostać przeprowadzone wyłącznie dla węzłów podzielonego na elementy układu, zaś rozwiązanie

pomiędzy węzłami jest przybliżane¹⁵². Poniżej przedstawiono ogólny algorytm stosowania FEM¹⁵³.

1. Dokonuje się podziału układu na małe podobzary (elementy skończone) poprzez nałożenie siatki. W praktyce, element skończony oznacza prostą figurę geometryczną (np. sześcian).
2. Przyjęcie założenia, że dany element skończony łączy się z innymi elementami wyłącznie w węzłach siatki, w których poszukiwana jest przybliżona wartość szukanej wartości fizycznej (np. temperatury).
3. Węzłom siatki przypisuje się funkcje kształtu, które mają niezerową wartość tylko w „swoim” węźle. Pozwalają one na określenie wartości szukanej wielkości fizycznej wewnątrz elementu skończonego, w zależności od wartości w węzłach (interpolacja).
4. Przekształcenie równań różniczkowych na algebraiczne za pomocą funkcji wagowych (W_i), korzystając jednocześnie z warunku, aby błąd obliczeniowy był jak najmniejszy (metoda Galerkina):

$$\int_{\Omega} W_i(x) \cdot R(x) dx = 0 \quad 4.43$$

gdzie: $R(x)$ – błąd przybliżenia, Ω – obszar układu.

Otrzymane równanie algebraiczne można zapisać ogólnie:

$$K \cdot u = f \quad 4.44$$

gdzie: K – macierz sztywności, u – wektor niewiadomych, f – czynniki zewnętrzne działające na układ (np. ciśnienie). Lewa strona równania 4.44 odnosi się do odpowiedzi rozważanego układu, zaś prawa do wymuszeń oddziałujących na ten układ.

5. Złożenie wszystkich równań elementów skończonych w jedno, globalne równanie macierzowe dla całego układu (asemblacja). Liczba równań w układzie jest równa iloczynowi liczby węzłów i liczbie stopni swobody każdego węzła, co odpowiada liczbie niewiadomych w węźle.
6. Wprowadza się warunki brzegowe (np. czy ND jest zamocowany), co zawiera się w prawej stronie równania, dotyczącego odpowiedzi układu.
7. Rozwiązanie otrzymanego układu równań liniowych, otrzymując poszukiwane wartości wielkości fizycznych w węzłach.

W kontekście niniejszej pracy warto odnieść powyższy algorytm do przypadku układu piezoelektrycznego i magnetostrykcyjnego. Jak napisano w rozdziale 1.3, równania opisujące piezoelektryczność układu można przestawić jako sprzężenie części mechanicznej (równanie 4.45) i elektrostatycznej (równanie 4.46):

$$T_{kl} = c_{ijkl} S_{ij} - e_{jkl} E_j \quad 4.45$$

$$D_i = e_{ijk} S_{jk} + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j \quad 4.46$$

Dla prostego przykładu 1D układ równań FEM przyjmuje postać (równanie 4.47):

$$\begin{bmatrix} K_{uu} & K_{u\varphi} \\ K_{\varphi u} & K_{\varphi\varphi} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} u_1 \\ \varphi_1 \\ u_2 \\ \varphi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_1 \\ q_1 \\ f_2 \\ q_2 \end{bmatrix} \quad 4.47$$

Po lewej stronie równania: K_{uu} – mechaniczny element macierzy, zależy od c_{ijk} ; $K_{\varphi u} = K_{u\varphi}$ – elementy sprzężenia, zależą od e_{ijk} ; $K_{\varphi\varphi}$ – elektryczny element macierzy, zależy od $\varepsilon_0 \varepsilon_{ij}$; $u_{1,2}$ i $\varphi_{1,2}$ to przemieszczenia i potencjały elektryczne w węzłach. Po prawej stronie równania: $f_{1,2}$ oznaczają siły działające na ND oraz $q_{1,2}$ – zmiany pola elektrycznego.

Zjawisko magnetostrykcyjne jest z kolei sprzężeniem zachowania mechanicznego (równanie 4.48) i magnetycznego (równanie 4.49), co odzwierciedlenie w równaniach je opisujących¹⁵⁴:

$$T_{kl} = c_{ijkl} S_{ij} - q_{jkl} H_j \quad 4.48$$

$$B_i = q_{ijk} S_{jk} + \mu_0 \mu_{ij} H_j \quad 4.49$$

gdzie: B – indukcja magnetyczna, H – natężenie pola magnetycznego, q – tensor sprzężenia magnetycznego, μ_0 , μ_{ij} – tensory przenikalności magnetycznej próżni i materiału.

Wówczas równanie macierzowe FEM dla przypadku 1D (4.50) można zapisać:

$$\begin{bmatrix} K_{uu} & K_{ua} \\ K_{au} & K_{aa} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} u_1 \\ a_1 \\ u_2 \\ a_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_1 \\ j_1 \\ f_2 \\ j_2 \end{bmatrix} \quad 4.50$$

gdzie: a – magnetyczny potencjał wektorowy ($H = -da/dx$), j – zmiany pola magnetycznego.

Do obliczeń przedstawionych w niniejszej pracy korzystano z oprogramowania COMSOL, które jest jednym z komercyjnie dostępnych środowisk do wykonywania obliczeń FEM. W symulacjach użyto czworościanu jako elementu skończonego (*Free Tetrahedral Mesh*).

4.3 Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (SEM)

4.3.1 Podstawy SEM

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) jest techniką z gałęzi mikroskopii, w której obraz preparatu uzyskiwany jest poprzez skanowanie powierzchni skupioną wiązką elektronową. Na Rys. 4.17 a) przedstawiono schemat budowy kolumny typowego mikroskopu SEM. Poruszając się „z góry na dół” rysunku możliwe jest prześledzenie drogi tworzenia obrazu. Elektrony są wytwarzane w dziale elektronowym, po czym zostają przyspieszone przez gradient pola elektrycznego, zwykle z zakresu 1–30 keV. W kolumnie wyróżnia się dwa rodzaje soczewek elektromagnetycznych, przy czym pierwsze w kolejności tworzenia wiązki są soczewki kondensora. Ich głównym zadaniem jest określenie kąta rozwarcia zbieżnej wiązki, co wpływa na rozdzielczość obrazowania, podczas gdy kolejna soczewka – obiektywu formuje (skupia) wiązkę na preparacie. Układ optyczny wyposażony jest również w cewki skanujące oraz apertury pozwalające na kontrolowanie rozmiaru wiązki¹⁵⁵. W przeciwieństwie do TEM, powiększenie nie zależy od prądu soczewek kondensora i obiektywu, których funkcją jest formowanie wiązki. Powiększenie jest zmieniane przez prąd cewek skanujących x , y , nie przez moc obiektywu.

Interakcje elektronów z wiązki z nietransparentnym preparatem można przedstawić tzw. modelem gruzkowym (Rys. 4.17 b)). Odzwierciedla on ilość zarówno rodzaj wytwarzanego sygnału jak i głębokość na jaką wnika wiązka wchodząc w interakcje z materiałem. Kolorem granatowym zaznaczono, jaki zazwyczaj (a także w przypadku niniejszych badań) sygnał jest odbierany przez detektory mikroskopu.

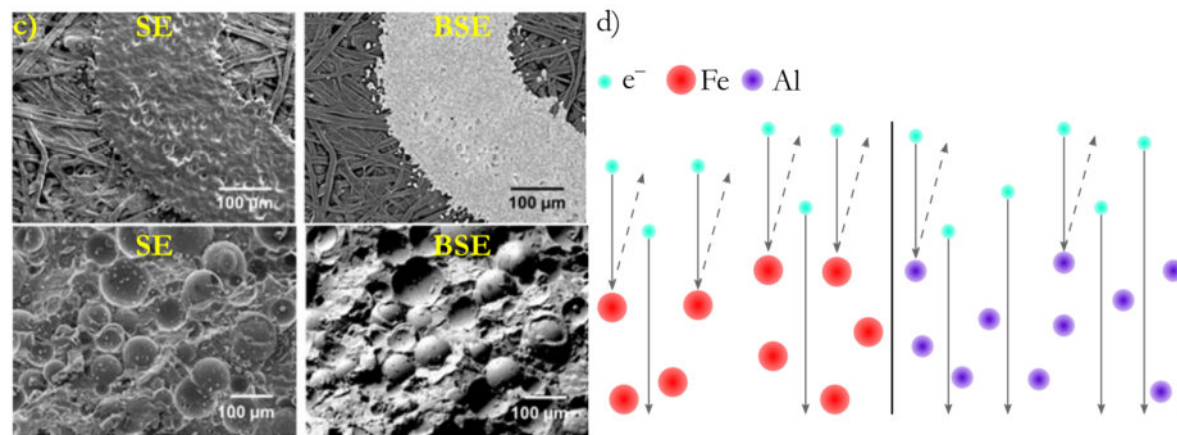
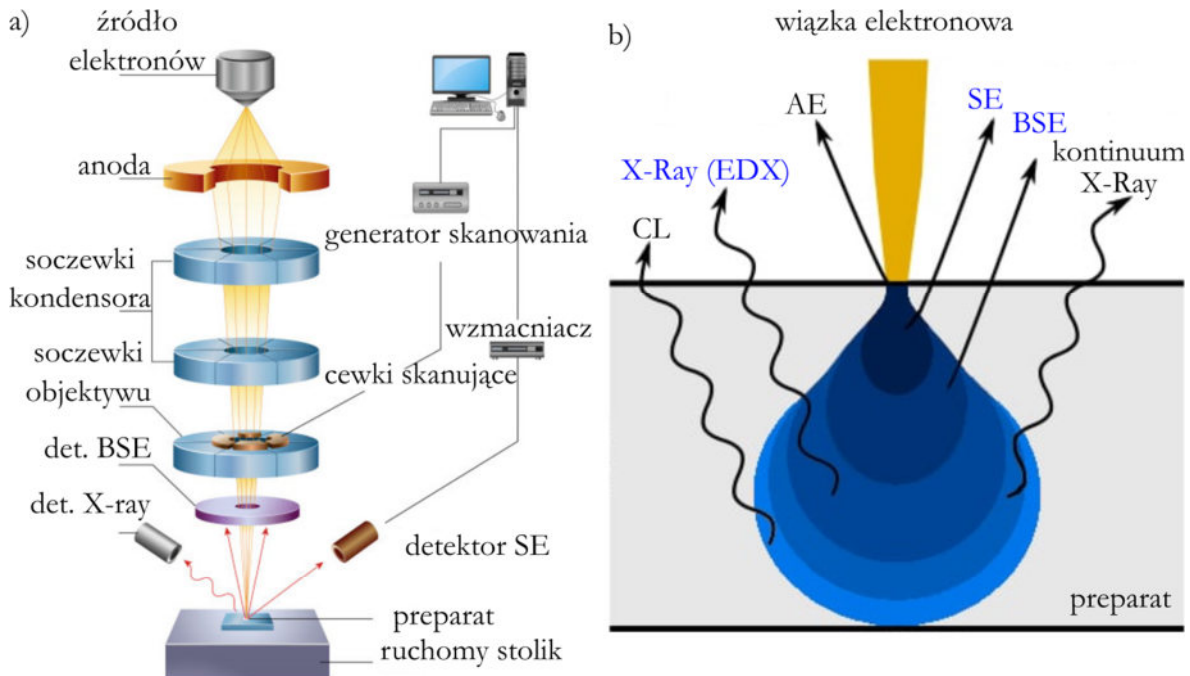
Obrazowanie SEM oparte jest o detekcję dwu rodzajów elektronów: wstecznie rozproszonych (ang. *backscattered electrons*, BSE) oraz wtórnych (ang. *secondary electrons*, SE), porównanie obu zebrano w Tab. 4.2. Na Rys. 4.17 c) przedstawiono obraz fragmentu wizytówki, wykonany przy

użyciu BSE (lewy panel) i SE (prawy panel). Atrament zawiera ciężkie pierwiastki, zaś niezadrukowany fragment lekkie węglowe włókno papieru.

	Elektrony wstecznie rozproszone (BSE)	Elektrony wtórne (SE)
typ zderzeń	elastyczne	nieelastyczne
pochozenie	głębokie rejony preparatu	powierzchnia
kontrast	masowy	topograficzny
moc sygnału	silniejszy	słabszy

Tab. 4.2 Porównanie obrazowania SEM z wykorzystaniem elektronów wstecznie rozproszonych i wtórnych.

Elektrony BSE niosą informacje z głębszych rejonów preparatu oraz pochodzą z interakcji w dużej objętości w preparacie, skutkiem czego jest ich więcej, niż elektronów wtórnych (Rys. 4.17 b)). BSE powstają w wyniku elastycznych zderzeń elektronów z wiązki z atomami preparatu. Cięższe atomy dają silniejszy sygnał, niż lekkie, co przekłada się na kontrast masowy. Zjawisko to jest spowodowane tym, że ciężkie atomy silniej rozpraszają wiązkę elektronową (Rys. 4.17 d)). Liczba elektronów BSE docierających do detektora jest proporcjonalna do ich liczby atomowej (jasne obszary – ciężkie pierwiastki)¹⁵⁶.



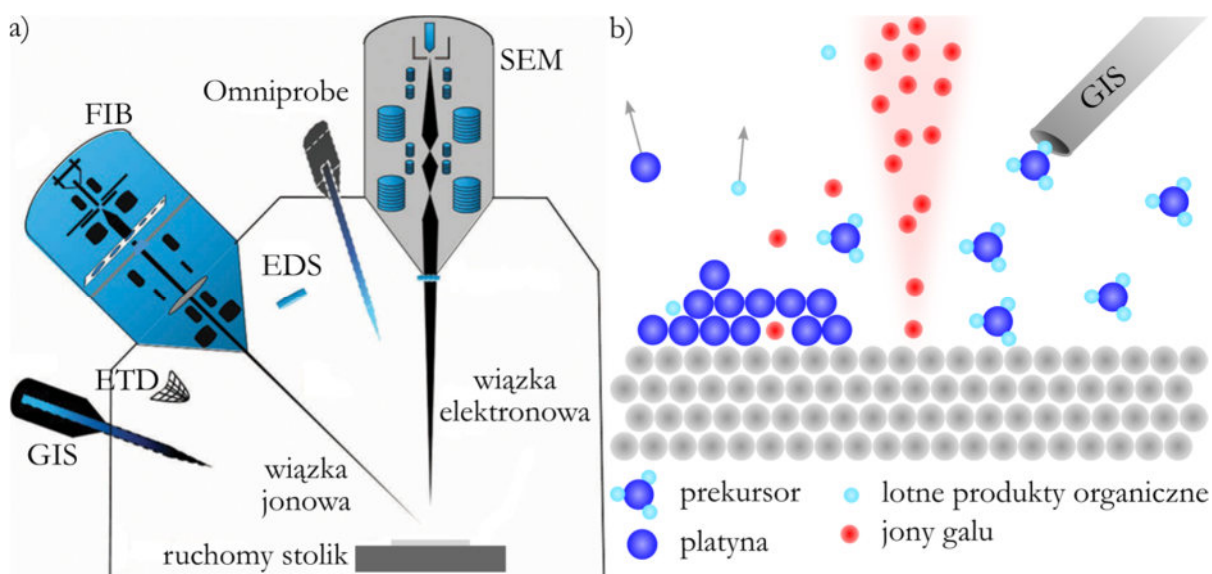
Rys. 4.17 a) Schemat budowy mikroskopu SEM, przygotowano na podstawie źródła¹⁵⁷; b) interakcje elektronów wiązki z próbką – tzw. model gruszkowy (opracowano korzystając ze źródła¹⁵⁸); c) porównanie obrazów otrzymanych za pomocą elektronów BSE i SE (obrazy zaczerpnięto ze źródła¹⁵⁹); d) schematyczne przedstawienie oddziaływania elektronów wiązki z ciężkimi (lewy panel) i lekkimi (prawy panel) pierwiastkami.

W odróżnieniu od BSE, elektrony SE powstają w wyniku nieelastycznych zderzeń elektron z wiązki – atom. Jest ich również znacznie mniej, niż BSE, co wiąże się z faktem, że wnikają płycej w preparat. Energia elektronów wtórnych jest niższa niż wstecznie rozproszonych. Sygnał otrzymany z SE pochodzi przede wszystkim z powierzchni preparatu, dając znacznie lepszą kontrolę topografii próbki (Rys. 4.17 b))¹⁵⁶.

4.3.2 Focused Ion Beam (FIB)

Focused Ion Beam (FIB) jest techniką o szerokim spektrum zastosowania zarówno w nauce, jak i w przemyśle, zwłaszcza półprzewodnikowym. W ogólności, układ FIB może być niezależnym sprzętem, jednak najczęściej jest połączony z mikroskopem SEM w postaci jednego urządzenia i w dalszej części omówiony zostanie ten wariant. Podczas pracy FIB używana jest wiązka jonowa, nie jak w przypadku SEM – elektronowa, jednak z punktu widzenia użytkownika, przełączanie pomiędzy działami (elektronowym, jonowym) jest płynne.

Na Rys. 4.18 a) przedstawiono schemat budowy komory SEM z FIB. Działo elektronowe jest ustawione prostopadle do preparatu, a jonowe jest pochylone względem elektronowego o 52°. Stolik do którego przymocowana jest próbka, jest ruchomy, tzn. posiada możliwość obrotu wokół własnej osi i nachylania względem poziomą. W szczególności, możliwe jest ustawienie stolika tak, żeby preparat był widoczny w rzucie „z góry” w obrazowaniu oboma działami.



Rys. 4.18 a) Schemat budowy komory mikroskopu SEM wyposażonego w FIB (opracowano na podstawie źródła¹⁶⁰); b) zasada depozycji platyny przy użyciu wiązki jonowej. Zarówno część jonów galu, jak i lotne gazy organiczne będące produktem ubocznym procesu mogą wbudowywać się w nakładaną warstwę platyny. Dodatkowo, molekuły metaloorganicznego prekursora ulegają spontanicznej absorpcji lub desorpcji.

Często urządzenia FIB wyposażone są w źródło jonów ciekłych metali, zwłaszcza galu. W podgrzewanym zbiorniku umieszczony jest gal w kontakcie z wolframową igłą, po czym płynny metal spływa na nią. Pod wpływem sił napięcia powierzchniowego i pola elektrycznego gal tworzy cienki (ok. 2 nm) tip, a ze względu na przykładane silne pole elektryczne i małą powierzchnię tipu następuje jonizacja i emisja jonów galu. W przypadku FIB konieczne jest stosowanie soczewek elektrostatycznych, ponieważ elektromagnetyczne nie są wystarczająco efektywne w przypadku jonów, które są znacznie cięższe od elektronów. Stosowanie jonów zamiast elektronów niesie za sobą liczne konsekwencje. Jony łatwo wnikają w materiał implantując go blisko powierzchni. Nie jest również generowany sygnał rentgenowski, ponieważ jony nie są w stanie wybić elektronów z wewnętrznych powłok elektronowych. Ponadto, interakcje jon-atom powodują usuwanie wierzchnich warstw preparatu (ang. *milling*) w

odróżnieniu do SEM, gdzie oddziaływanie elektron-atom prowadzi do wytwarzania sygnału SE i BSE. Kolejną ważną różnicą między SEM a FIB jest fakt, że wartość prądu w pierwszym regulowana jest prądem soczewki, z kolei w FIB strumień jonów jest kontrolowany przez dobór apertury przesłony. Dominującym kontrastem podczas obrazowania jonami jest kontrast krystalograficzny, co wynika z faktu, że jony łatwiej poruszają się między płaszczyznami sieciowymi stanowiącymi kanały dla ruchu znacznie większych jonów¹⁶¹.

Poza możliwością obrazowania jonami oraz usuwania materiału, FIB posiada także funkcjonalność depozycji metalu. Elementem umożliwiającym tę procedurę jest GIS (ang. *Gas Injection System* – system wtysku gazu), który pozwala na wprowadzenie niewielkiej ilości gazu (prekursora) w pobliżu powierzchni próbki. Pod wpływem wiązki (jonowej lub elektronowej) następują reakcje chemiczne, a w rezultacie osadzanie materiału w miejscu kontaktu wiązki z powierzchnią preparatu. Stosowane prekursory są związkami metaloorganicznymi, dzięki którym możliwe jest depozycja metali takich jak platyna, złoto, czy wolfram. W trakcie procesu w wytwarzaną warstwę metalu mogą wbudowywać się jony galu i organiczne produkty uboczne. W praktyce osadzana warstwa jest kompozytem, którego głównymi składnikami są deponowany metal, węgiel i gal. Skład i struktura są zależne od parametrów takich jak napięcie, prąd wiązki, użycie jonów bądź elektronów, czasu procesu, zogniskowanie wiązki itd. Dodatkowo, molekuly metaloorganicznego prekursora ulegają spontanicznej absorpcji lub desorpcji (Rys. 4.18 b)).

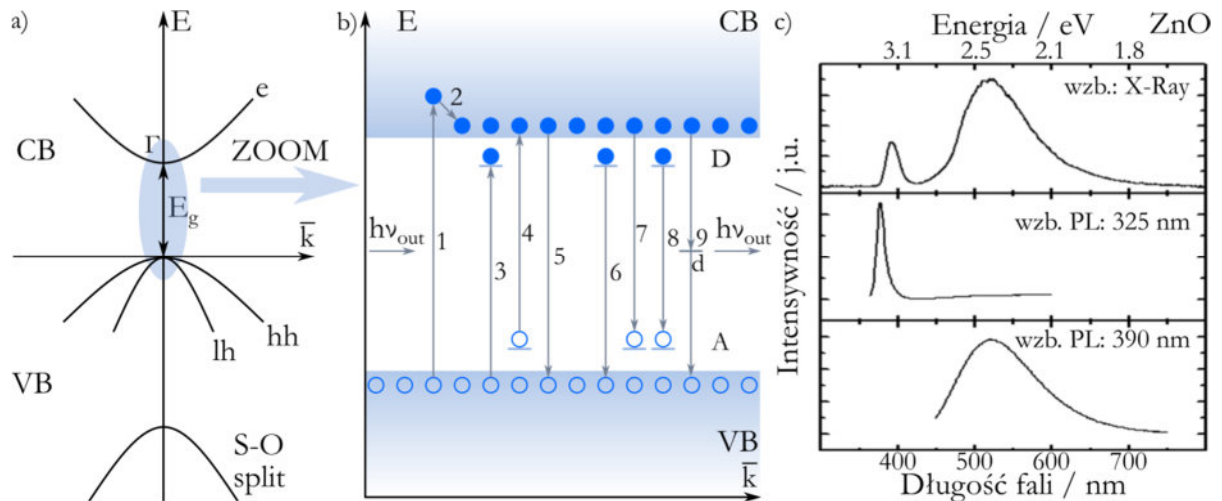
FIB FEI Helios Nanolab 600 dual beam FEG-SEM/FIB będący na wyposażeniu laboratorium SL 1.4 w IF PAN posiada również zainstalowany nanomanipulator OmniProbe. Precyzyjny układ zawiera poruszanie bardzo cienką wolframową igłą (tip ok. 500 nm), która jest stresowana za pomocą przycisków w trzech wymiarach przestrzeni. OmniProbe posiada wiele zastosowań, do których konieczne jest precyzyjne przenoszenie nano- lub mikro- obiektów. Przykładowo, system ten jest niezbędny do wykonywania preparatów TEM w postaci klasycznych lameli lub przenoszenia nanodrutów, jak w przypadku niniejszych badań.

4.4 Pozostałe techniki

4.4.1 Katodoluminescencja (CL), fotoluminescencja (PL)

Zjawisko absorpcji energii przez materiał, a następna emisja światła określane jest jako luminescencja. W zależności od rodzaju pobudzenia możemy wyróżnić różne techniki badawcze wykorzystujące zjawisko luminescencji, np. katodoluminescencję (ang. *cathodoluminescence*, CL) – wzbudzanie elektronową wiązką energetyczną, lub fotoluminescencję (ang. *photoluminescence*, PL) – pobudzanie światłem. W pierwszym przypadku, często do pobudzenia materiału stosowany jest mikroskop SEM, co jest uzasadnione emisją m.in. sygnału odpowiadającego luminescencji (Rys. 4.17 b)). Możliwe jest wówczas skorelowanie własności luminescencyjnych z morfologią preparatu. Mechanizm wzbudzenia opiera się o wiązkę pierwotną przyspieszaną napięciem kilku–kilkudziesięciu kV oraz elektrony SE i BSE, różniące się energią kinetyczną (w szczególności energia kinetyczna SE wynosi około dwukrotności wartości przerwy energetycznej¹⁶²). Nadmiar energii jest rozpraszany na materiale np. w postaci ciepła. Z kolei w przypadku PL, energia pobudzających fotonów jest dopasowywana do przejścia optycznego, które jest badane.

Fizyczne wyjaśnienie zjawiska luminescencji schematycznie pokazano na Rys. 4.19 a) i b). W przybliżeniu parabolicznym, w pobliżu środka strefy Brillouin'a (punkt Γ) pasmo przewodnictwa (ang. *conduction band*, CB) oraz pasmo walencyjne (ang. *valence band*, VB) mają kształty parabol, o parametrach geometrycznych wynikających z masy efektywnej cząstek: kolejno elektronów i dziur.



Rys. 4.19 a) schematyczny diagram pasm przewodnictwa (CB) i walencyjnego (VB) półprzewodnika o prostej przerwie energetycznej (w przybliżeniu parabolicznym). Na panelu b) widoczne jest zblizenie na obszar w pobliżu środka strefy Brillouin'a oraz możliwe warianty wzbudzenia i emisji fotonów w przypadku występowania stanów donorowych (D), akceptorowych (A) i defektu w przerwie wzbronionej (d). Panel c) został wykonany na podstawie grafiki ze źródła¹⁶³. Luminescencja ZnO dla wzbudzenia rentgenowskiego (górna część) oraz fotoluminescencja ze wzbudzenie światłem UV (325 nm i 390 nm).

Na Rys. 4.19 a) widoczne są trzy typowe podpasma dziur w półprzewodniku: dziur ciężkich (ang. *heavy holes*, hh), lekkich (ang. *light holes*, lh) oraz odczepionego pasma wynikającego ze sprzężenia spin-orbita. Rys. 4.19 b) przedstawia powiększony fragment panelu a), tak, że odległość między pasmami przewodnictwa i walencyjnym wynosi E_g . Rozważany przykładowy półprzewodnik ma prostą przerwę energetyczną, stany donorowe (D), akceptorowe (A) i defekty (d). Zaznaczono różne warianty pobudzenia (o energii równej $h\nu_{in}$): wzbudzenie elektronu z VB do CB i generacja dziury w VB (1); rekombinacja niepromienista: obniżenie energii elektronu (emisja kwantu energii z wyższych stanów energetycznych w CB oraz emisja fononu) (2); wybudzenie elektronu z VB do poziomu donorowego i generacja dziury w VB (3); wybudzenie elektronu z poziomu akceptorowego do CB i generacja dziury na poziomie akceptorowym (4). W wyniku pobudzenia następuje rekombinacja elektronu i dziury, przez co następuje emisja fotonów o energii $h\nu_{out}$, równa różnicy energii stanu początkowego i końcowego: między pasmem CB i VB (5); stanem donorowym i VB (6); pasmem CB i stanem akceptorowym (7); stanem donorowym i akceptorowym (8); między pasmem CB i VB z udziałem defektu (proces dwuetapowy, generujący dwa kwanty promieniowania) (9). W zależności od materiału, wartości między dostępnymi poziomami są różne i ściśle określone. Na podstawie widma luminescencji można wnioskować o rodzajach przejść międzystanowych prowadzących do emisji fotonów, a co za tym idzie – strukturze pasmowej. Warto zwrócić uwagę, że niedoskonałości struktury rzutują na rozmycie pasm energetycznych (szerokości pików luminescencyjnych), mogą również powodować pojawienie się dodatkowych stanów energetycznych w przerwie wzbronionej, które uczestniczą w rekombinacji nośników. Jak widoczne jest na Rys. 4.19 b) (9): kwanty emitowanej energii mogą mieć znacznie niższą wartość, niż przerwa energetyczna, w skrajnym przypadku, kiedy dodatkowy poziom energetyczny znajduje się w środku przerwy, wynosi połowę E_g .

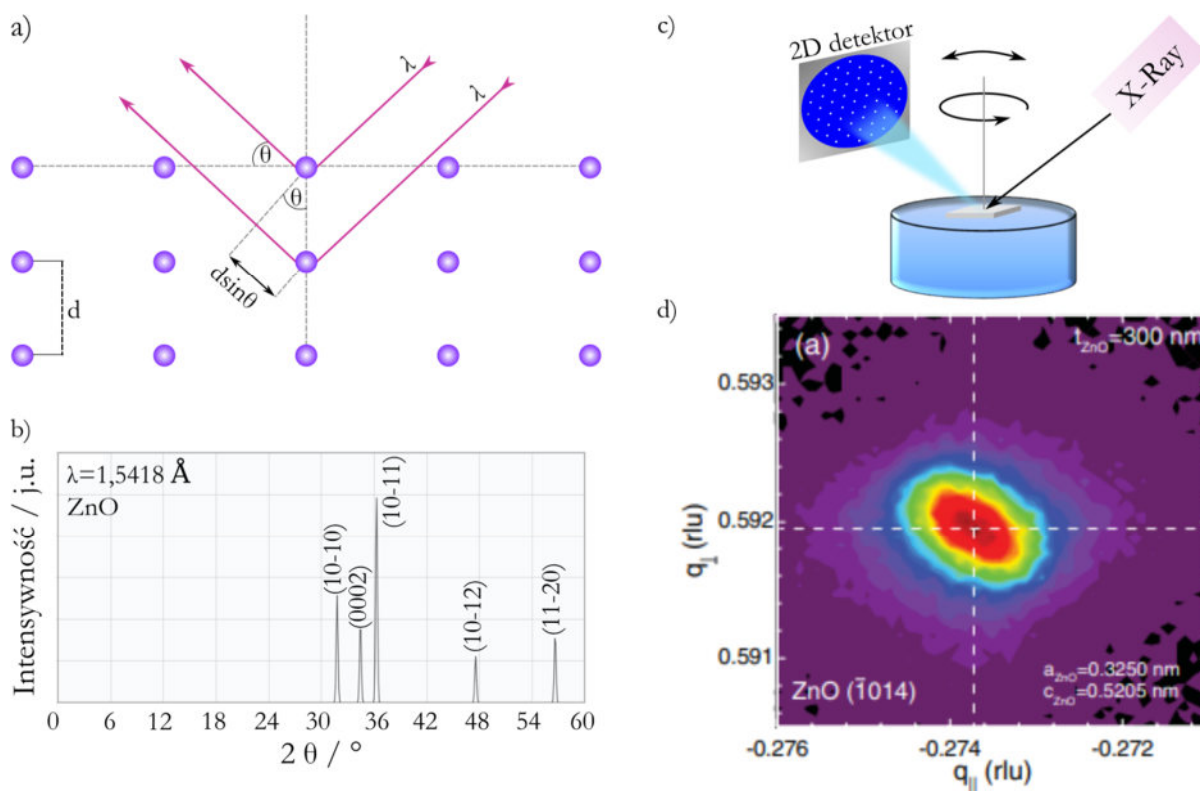
Rys. 4.19 c) przedstawia przykładowe widmo luminescencji ZnO uzyskane dla trzech wzbudzeń: wiązką rentgenowską (górny panel) oraz światłem (PL): o długości 325 nm (środkowy) i 390 nm (dolny panel)¹⁶³. Widoczne są dwa piki emisji: krawędziowa (D^0X , rekombinacja donor-związany ekscyton; $E=3,361$ eV¹⁸) oraz zielona luminescencja (szeroki pik niższej energii, maksimum w 535 nm).

4.4.2 Dyfraktometria rentgenowska (XRD)

Dyfraktometria rentgenowska (ang. *X-Ray Diffraction*, XRD) jest nieinwazyjną techniką pozwalającą na analizę strukturalną próbki, w tym przypadku – wielu monokrystalicznych nanodrutów ZnO. Do wykonania pomiaru używana jest fala elektromagnetyczna z zakresu rentgenowskiego (długość fali 0,01–10 nm), która pada na preparat i rozprasza się na nim elastycznie, to znaczy bez zmiany długości promieniowania. W wyniku rozproszenia na elektronach atomów budujących sieć krystaliczną powstają nowe fale sferyczne (jak pisano w 4.1.2), które ze sobą interferują destruktywnie lub konstruktywnie, co w efekcie prowadzi do prostej zależności określonej przez prawo Wulfa-Braggów (Rys. 4.20 a):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 4.51$$

Gdzie: n – rząd ugięcia (liczba całkowita), λ – długość fali padającej, d – odległości międzypłaszczyznowe, θ – kąt padania (między promieniami padającymi a płaszczyzną kryształu).

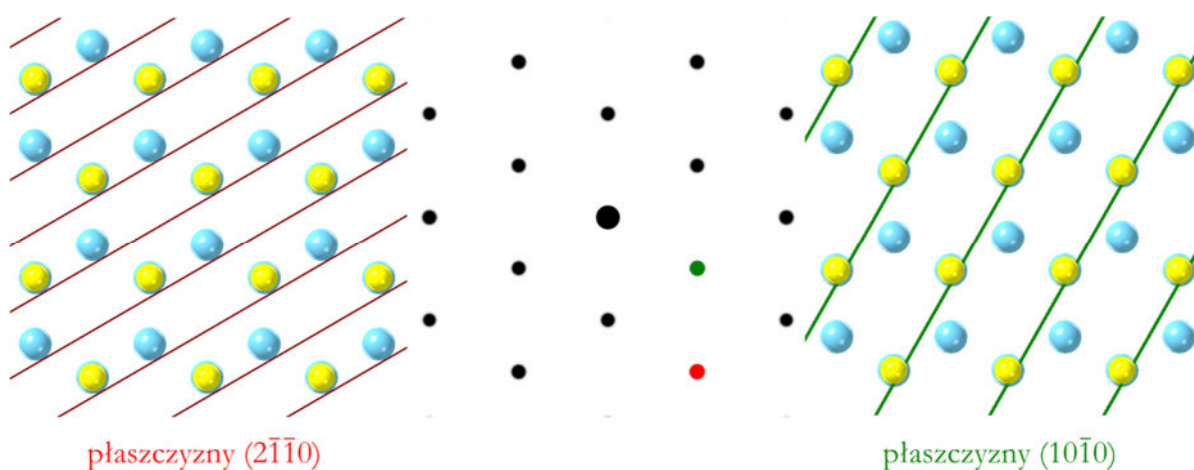


Rys. 4.20 a) Schemat rozpraszania fali rentgenowskiej na sieci krystalicznej, różnice w długości dróg optycznych w kryształach; b) przykładowy wynik pomiaru skanu XRD monokryształu ZnO (wygenerowany z bazy ICSD); c) schemat przykładowego układu pomiarowego do pomiarów map XRD oraz d) mapa sieci odwrotnej dla ZnO względem refleksu $(\bar{1}014)$ (zaczepnięto ze źródła¹⁶⁴).

Uzyskanie dyfrakcji jest możliwe, ponieważ typowa wiązka rentgenowska używana do badań strukturalnych ma długość fali ok. 1 Å, czyli jest rzędu wielkości odległości międzypłaszczyznowe w kryształach. Najczęściej spotykanymi sposobami prezentacji pomiarów XRD materiałów monokrystalicznych, nanodrutów, czy warstw epitaksjalnych są albo pojedyncze skany zależności intensywności wiązki ugiętej w zależności od pozycji kąta detektora (zwyczajowo, podwojona wartość kąta, Rys. 4.20 b)) lub wysokorozdzielcze mapy węzła sieci odwrotnej wybranego refleksu (ang. *High-Resolution Reciprocal Space Map*, HRRSM; Rys. 4.20 d)). Analiza danych XRD dostarcza wielu cennych informacji o strukturze, takich jak naprężenia w próbce, stałe sieciowe, w przypadku preparatu zawierającego wiele nanodrutów: ich wzajemne

ułożenie i nachylenie do podłoża. Dodatkowo, badania XRD stanowią cenne uzupełnienie analiz mikroskopowych i optycznych wykonywanych typowo na pojedynczych nanodrutach, ponieważ uwzględniają jednocześnie znacznie większą ilość badanych nanoobjektów.

W niniejszej pracy do pomiarów XRD używano dyfraktometru wysokorozdzielczego z lampą miedzianą ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), ze sterowanym stolikiem do montowania próbek (elektronicznie zmieniane nastawy pozycji (x,y,z) oraz kątów nachylenia próbki względem stałego kierunku padania promieniowania rentgenowskiego wcześniej poddanego monochromatyzacji). W pomiarach map węzłów sieci odwrotnej używano kryształu germanu w osi wiązki ugiętej wpadającej do detektora, dzięki czemu możliwe było analizowanie struktury z dużą rozdzielczością. Idea pomiaru została przedstawiona na Rys. 4.21, dla kryształu ZnO zorientowanego w kierunku osi c : $[0001]$. Wygenerowana dyfrakcja reprezentująca przestrzeń odwrotną została umieszczona na środkowym panelu, boczne obrazy przedstawiają kryształ w przestrzeni rzeczywistej z zaznaczonymi płaszczyznami dającymi wkład do refleksów dyfrakcyjnych (płaszczyzny i refleks czerwony: $(2\bar{1}\bar{1}0)$; płaszczyzny i refleks zielony: $(10\bar{1}0)$).



Rys. 4.21 Dane płaszczyzny spełniają warunek interferencji konstruktywnej dając refleks na obrazie dyfrakcyjnym reprezentującym przestrzeń odwrotną. Na przykładzie kryształu ZnO w zorientowanego w kierunku $[0001]$, płaszczyzny $(2\bar{1}\bar{1}0)$, inaczej a-płaszczyzny po lewej, płaszczyzny m $(10\bar{1}0)$ po prawej, na panelu środkowym obraz dyfrakcyjny z zaznaczonymi refleksami. Czerwony refleks odnosi się do płaszczyzn a, zaś zielony do m.

Rozdział III

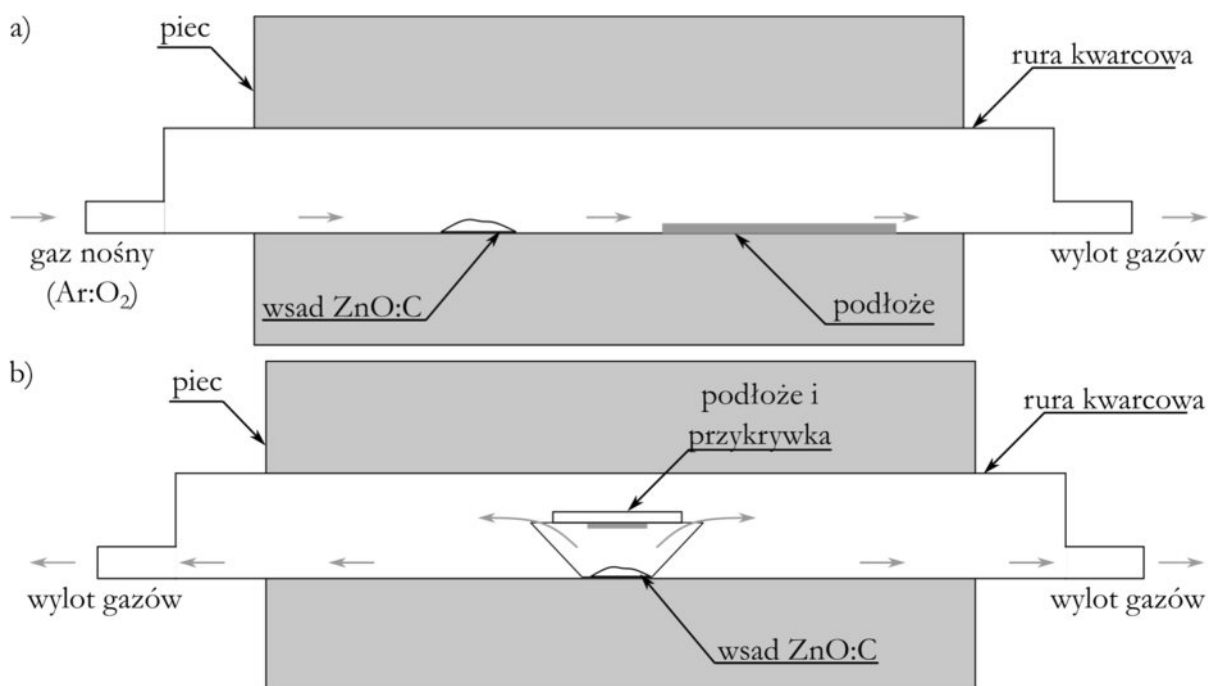
Wyniki eksperymentalne

5. Krystalizacja ND ZnO

Rozdział bazuje na artykule¹⁶⁵ i dotyczy zagadnienia krystalizacji ND ZnO, będących rdzeniami H-ND. Opracowana metoda syntezy stanowi rozwinięcie techniki karbotermalnej, którą zmodyfikowano na potrzeby niniejszej pracy. Ponadto zoptymalizowano morfologię wzrostu oraz scharakteryzowano otrzymane ND. Dodatkowo, zbadano strukturę i rolę spinelu pełniącego rolę bufora wzrostu ND w trakcie prowadzonych procesów.

5.1 Zasadnicze etapy zmodyfikowanego sposobu krystalizacji zorientowanych ND ZnO

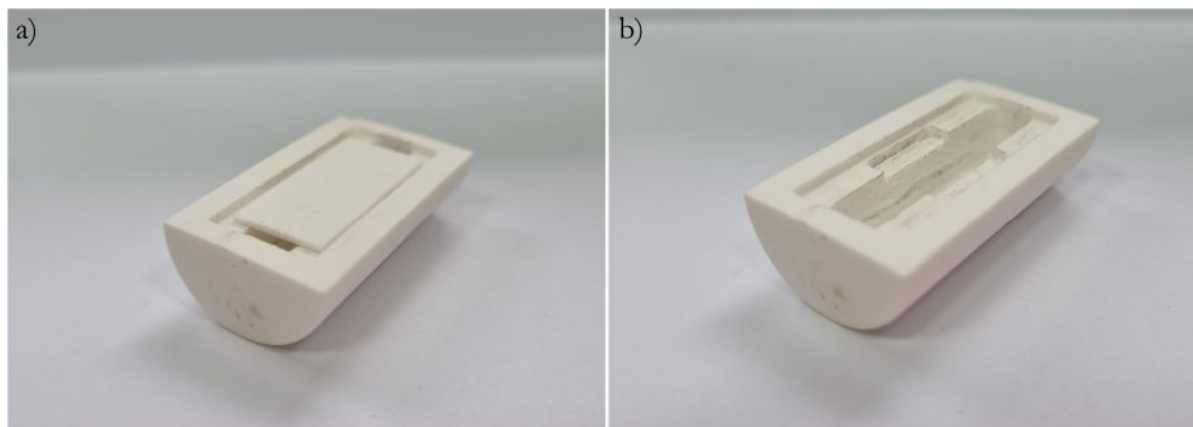
Na Rys. 5.1 przedstawiono schematy ilustrujące układy wzrostu klasycznej (a) i zmodyfikowanej (b) techniki karbotermalnej. W przypadku klasycznego wariantu metody wzrostu założono użycie mieszaniny argonu i tlenu jako gazu nośnego, ponieważ obok mieszanki azotu i tlenu jest to bardzo często spotykany wybór^{166,167}. Zasadnicze różnice pomiędzy techniką klasyczną a zmodyfikowaną to zmniejszenie odległości między wsadem ZnO:C a podłożem z kilku lub kilkudziesięciu centymetrów do kilku milimetrów oraz zamknięcie przestrzeni reakcyjnej przez umieszczenie podłoża nad wsadem i użycie przykrywki. Warto zaznaczyć, że podłoże jest monokryształem umieszczonym nad wsadem, więc w odróżnieniu od klasycznej techniki karbotermalnej syntetyzowane struktury rosną „w dół”. Kwestia doboru podłoża została przeanalizowana w dalszej części pracy.



Rys. 5.1 Schematyczne przedstawienie układów wzrostu a) klasycznej i b) zmodyfikowanej techniki karbotermalnej (opracowano na podstawie artykułu¹⁶⁵).

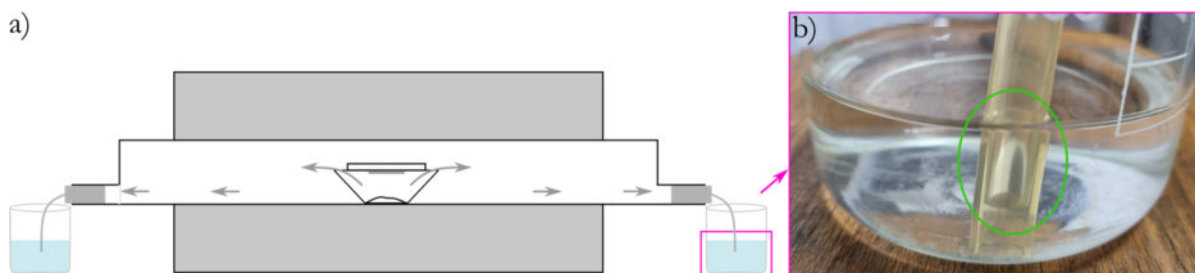
W celu umożliwienia zdożenia wymienionych modyfikacji zaprojektowano aluminiowy tygiel, który został przedstawiony na Rys. 5.2. Łódka jest wydrążona w półwalcu, którego promień odpowiada wewnętrznemu promieniowi rury kwarcowej w piecu (2”), co zapewnia stabilność układu podczas wsuwania do strefy grzewczej. Ponadto, tygiel posiada wydrążenia o trzech głębokościach (widoczne na Rys. 5.2 b), co gwarantuje brak wzajemnego przesuwania się przykrywki i podłoża względem środka łódki:

- najgłębsze wydrążenie służy do umieszczenia wsadu ZnO:C,
- średniej głębokości zagłębienie posiada wymiary pozwalające na umieszczenie i unieruchomienie podłoża o wymiarach 1cm x 1cm nad środkiem wsadu,
- najbardziej płytki ubytek służy do ulokowania aluminiowej przykrywki nad podłożem. Poprzez dobór jej wielkości istnieje możliwość zmiany stopnia zakrycia wsadu i podłoża.



Rys. 5.2 Zdjęcie tygla a) z przykrywką (zasłaniającą 75% powierzchni wsadu) oraz b) bez przykrycia.

Przytoczone rozwiązania mają, jak zostanie pokazane w dalszej części, kluczowy wpływ na szczególnie ważny parametr procesu: ciśnienie parcjale wytwarzanych gazów w przestrzeni pomiędzy wsadem a podłożem (przestrzenią roboczą). Ze względu na brak niezbędnych zaawansowanych narzędzi i specyfikę układu wzrostu, nie zmierzono bezpośrednio ciśnienia gazów wewnątrz zakrytego tygla, lecz sprawdzono eksperymentalnie, że produkowane są gazy wytwarzające lokalne nadciśnienie w układzie, które następnie jest wyrównywane do atmosferycznego ze względu na nieszczelność pokrywki. Gdy poniżej używane jest sformułowanie „nadciśnienie” odnosi się ono do lokalnego nacisku powstających gazów, które wydostają się poza tygiel dążąc do wyrównania ciśnienia w tyglu do atmosferycznego. Rurę kwarcową zatkało obustronnie korkami z podłączonymi gumowymi rurkami. Z kolei drugie końce rurek zostały zanurzone w zlewkach z wodą (Rys. 5.3a). Dzięki takiemu rozwiązaniu w trakcie procesu do układu nie mogły się dostawać gazy z zewnątrz, lecz mogłyby się wydostawać w widoczny sposób na zewnątrz (pęcherze gazu w wodzie). W trakcie tak przeprowadzonego procesu zaobserwowano wydostające się bąble (Rys. 5.3b), co wskazuje na zwiększenie objętości gazów w zamkniętej objętości rury, czyli „wypychaniu” ich z powodu nadciśnienia w rurze.



Rys. 5.3 a) Układ wzrostu z zamontowanymi u wylotów rury kwarcowej korkami, podłączonymi do nich gumowymi rurkami, umieszczonymi w zlewkach z wodą. b) Zdjęcie pęcherza gazu (zielony owal) w gumowej rurce zanurzonej w wodzie (fotografia odpowiada zaznaczonemu różową ramką miejscu na schemacie).

Należy tu rozgraniczyć dwa omawiane przypadki: rutynowe eksperymenty produkcji nanodrutów oraz przytaczany eksperyment z zatyczkami. W pierwszym przypadku rura jest otwarta, więc panuje w niej ciśnienie atmosferyczne, jednocześnie w tyglu wytwarzane są gazy, co powoduje nadciśnienie w tyglu. W drugim przypadku, rura z tygłem jest dwustronnie zamknięta; pojawia się nadciśnienie spowodowane rozszerzalnością termiczną gazów oraz produkcją gazów pod wpływem procesów (co bieżący eksperyment udowadnia). Eksperyment

z zatyczkami został więc wykonany w wariacie z rurą wypełnioną wyłącznie powietrzem (referencja, wówczas pęcherze powietrza w rurkach powstają tylko na skutek rozszerzalności termicznej powietrza) oraz z wypełnionym wsadem ZnO:C tygłem. Zaobserwowana różnica w ilości wydostającego się z rury w formie bąbli gazu świadczy o wkładzie od produkcji gazów z tygła.

Opracowano następującą metodologię wykonywania procesu:

1. Odważenie substratów ZnO i grafitu w ilościach, które po zmieszaniu mają proporcję molową 1:1; przykładowo 0,05 mola odpowiada 0,6 g grafitu oraz 4,075 g ZnO.
2. Umieszczenie proszku ZnO na kwarcowej szalce w celu odparowania ewentualnej wody (tlenek cynku jest związkiem higroskopijnym)¹⁶⁸ w suszarce (Pol-Eko-Aparatura SLN 15 ECO). Proces ten prowadzony jest w temperaturze 100 °C przez 30 min.
3. Grafit oraz odwodniony tlenek cynku podlegają homogenizacji w moździerzu.
4. Porcja wsadu zostaje odmierzona (za pomocą wagi laboratoryjnej) i umieszczona w tygłu w jak najbardziej równomierny sposób. Nad wsadem umiejscowione zostają podłoże i przykrywka.
5. Przygotowany układ zostaje wsunięty jednym, szybkim ruchem do rury kwarcowej umieszczonej horyzontalnie wewnątrz rozgrzanego pieca, zgodnie z Rys. 5.1b, co zapewnia najszybsze możliwe osiągnięcie docelowej temperatury.
6. Po upływie wyznaczonego czasu procesu tygiel wraz z zawartością jest wyjmowany z pieca w celu gwałtownego schłodzenia.

5.2 Analiza przebiegu procesu wzrostu ND ZnO

Dzięki współpracy z dr. hab. Tomaszem Andryszewskim przeprowadzono obliczenia termodynamiczne reakcji, które biorą udział we wzroście ND ZnO. Wywnioskowano, że proces można podzielić na cztery główne etapy:

1. Redukcja tlenku cynku grafitem, czego rezultatem jest powstanie płynnego cynku;
2. Parowanie cynku;
3. Utlenianie gazowego cynku tlenkami węgla;
4. Osadzanie tlenku cynku na podłożu w formie ND lub wysp (w zależności od parametrów procesu).

Warto podkreślić, że omawiany proces jest dynamiczny i nie zachodzi w stałej temperaturze, ponieważ początkowo tygiel nagrzewa się, później zaś następuje druga faza procesu w ustabilizowanej termicznie łódce. Poniżej przedstawiono analizę procesu w kluczowej fazie nagrzewania.

W rozważaniach wzięto pod uwagę następujące wielkości: entalpię ($\Delta_r H^\circ$), energię swobodną Gibbsa ($\Delta_r G^\circ$), entropię ($\Delta_r S^\circ$) oraz pojemność cieplną ($\Delta_r C_p$), indeks $^\circ$ odnosi się do wartości standardowej, r – reakcji. Wartości standardowe funkcji termodynamicznych dla każdej reakcji zostały wyznaczone z wykorzystaniem wartości zamieszczonych w tablicach termodynamicznych¹⁶⁹. Założono, że proces rozpoczyna się w temperaturach wyższych niż temperatura topnienia cynku (419,5 °C), więc w obliczeniach skorzystano z funkcji termodynamicznych dla płynnego cynku. Ponadto, warunki wzrostu ND są dalekie od warunków standardowych (1013,25 hPa, 298 K), dlatego wartości funkcji termodynamicznych zostały przeliczone według poniższych zależności:

$$\Delta_r H = \Delta_r H^\circ + \Delta T \cdot \Delta_r C_p \quad 5.1$$

$$\Delta_r S = \Delta_r S^\circ + \Delta_r C_p \cdot \ln \frac{T_K}{T_p} \quad 5.2$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S \quad 5.3$$

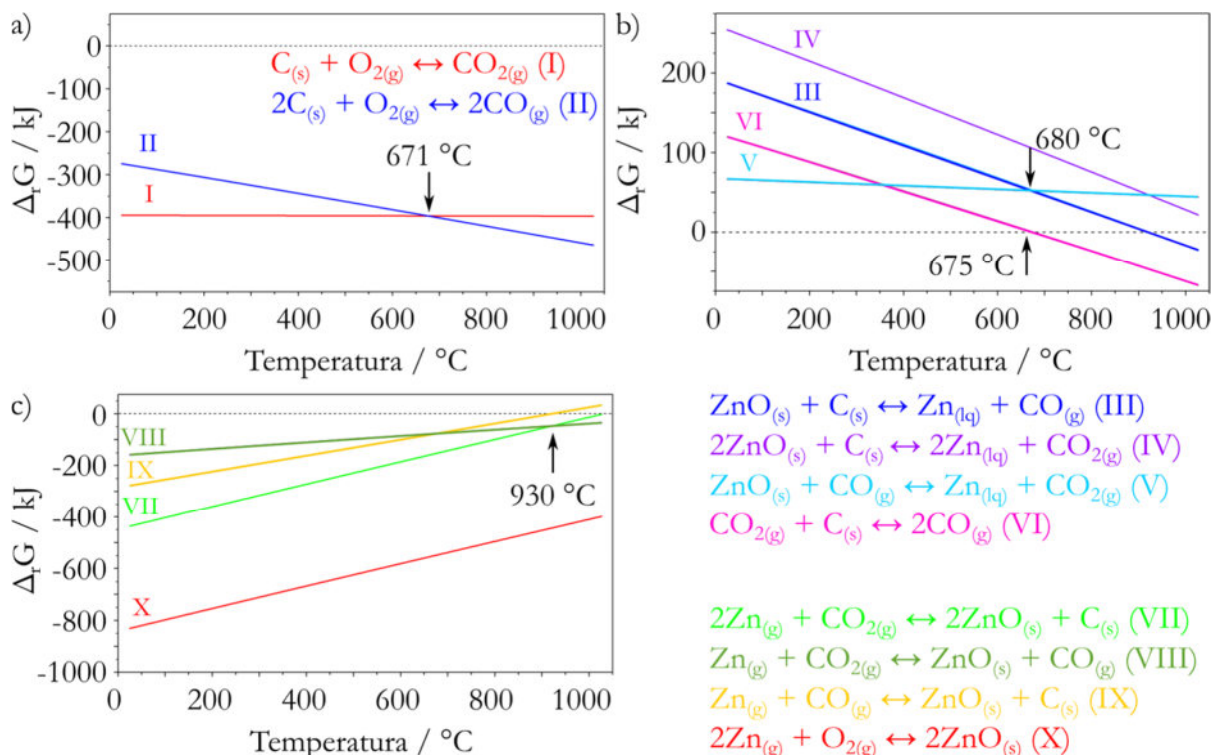
Jeśli wartość energii swobodnej Gibbsa jest mniejsza od zera reakcja jest spontaniczna, równa zero – w stanie równowagi, zaś większa od zera – wymuszona. Rys. 5.4 przedstawia zależności energii swobodnej Gibbsa w funkcji temperatury dla spodziewanych reakcji chemicznych, biorących udział w zmodyfikowanym procesie karbotermalnym. Omawiane reakcje zebrano w Tab. 5.1.

Reakcja	$\Delta_r H^\circ$ / kJ	$\Delta_r G^\circ$ / kJ	$\Delta_r S^\circ$ / J/K	$\Delta_r C_p^\circ$ / J/K	Faza	Nr. reakcji
$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$	-393,5	-394,4	2,86	-0,77	s-g	I
$2C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$	-221,6	-274,3	178,72	11,87	s-g	II
$ZnO_{(s)} + C_{(s)} \rightarrow Zn_{(lq)} + CO_{(g)}$	246,5	187,2	198,95	11,74	s	III
$2ZnO_{(s)} + C_{(s)} \rightarrow 2Zn_{(lq)} + CO_{2(g)}$	320,6	254,3	222,22	10,87	s	IV
$ZnO_{(s)} + CO_{(g)} \leftrightarrow Zn_{(lq)} + CO_{2(g)}$	73,5	66,6	23,27	-0,88	s-g	V
$C_{(s)} + CO_{2(g)} \leftrightarrow 2CO_{(g)}$	172,5	120,1	175,86	12,64	s-g	VI
$2Zn_{(g)} + CO_{2(g)} \leftrightarrow 2ZnO_{(s)} + C_{(s)}$	-568,3	-436,9	-442,62	10,32	g	VII
$Zn_{(g)} + CO_{2(g)} \leftrightarrow ZnO_{(s)} + CO_{(g)}$	-197,9	-158,5	-133,47	11,47	g	VIII
$Zn_{(g)} + CO_{(g)} \leftrightarrow ZnO_{(s)} + C_{(s)}$	-370,4	-278,5	-309,15	-1,15	g	IX
$2Zn_{(g)} + O_{2(g)} \leftrightarrow 2ZnO_{(s)}$	-961,8	-831,4	-439,85	9,52	g	X

Tab. 5.1 Przewidywane reakcje chemiczne biorące udział w procesie wzrostu ND ZnO wraz z obliczonymi wartościami $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ i $\Delta_r C_p^\circ$, oznaczeniem jakich faz dotyczy reakcja (z ang. *solid-s* (ciało stałe), *gas-g* (gaz)) oraz numeracją.

Poniżej opisano przewidywania przebiegu procesu wzrostu ND ZnO wraz ze wzrostem temperatury układu.

- W pierwszym etapie procesu powstają tlenki węgla w wyniku utlenienia grafitu ze wsadu tlenem z powietrza, które wypełnia przestrzeń między wsadem a podłożem (pod pokrywką). Początkowo w tyglu ciśnienie jest atmosferyczne. Reakcje I i II na tym etapie usuwają tlen cząsteczkowy z tygla, co w dalszym etapie uniemożliwi zachodzenie reakcji X. Na podstawie Rys. 5.4a) można wywnioskować, że w niskich temperaturach (aż do 671 °C) reakcja I jest bardziej prawdopodobna, niż reakcja II, dlatego można się spodziewać, że na tym etapie mieszanina gazów zawiera więcej CO₂, niż CO.
- W temperaturze 419,5 °C w układzie powstaje ciekły cynk w wyniku reakcji V. Na Rys. 5.4b) widać, że żadna z reakcji nie jest spontaniczna, lecz do osiągnięcia przez układ temperatury 680 °C reakcja V jest najbardziej prawdopodobnym źródłem ciekłego cynku. Ciekły cynk jest produkowany poprzez redukcję tlenku cynku tlenkiem węgla na powierzchni wsadu, nie powstaje zaś w wyniku bezpośredniej redukcji węglem (wyższe, dodatnie wartości energii swobodnej Gibbsa). Ponadto, wraz ze wzrostem temperatury coraz bardziej prawdopodobne jest zachodzenie reakcji VI, która jest dodatkowym źródłem tlenku węgla. Biorąc więc pod uwagę reakcje I, II i VI, spodziewany jest wzrost udziału CO kosztem CO₂ wraz ze wzrostem temperatury.

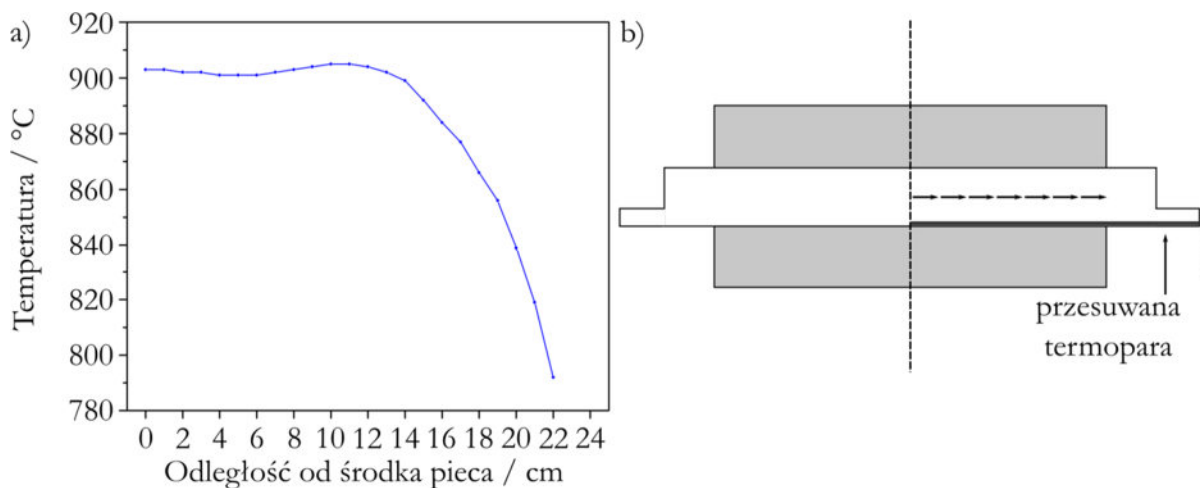


Rys. 5.4 Reakcje występujące w zmodyfikowanym procesie karbotermalnym. Wykresy ilustrują teoretyczną zależność energii swobodnej Gibbsa w funkcji temperatury dla reakcji: a) utleniania węgla, b) obejmujących stałe reagenty, c) w których reagentem jest gazowy cynk (opracowano na podstawie artykułu¹⁶⁵).

- Powyżej 419,5 $^{\circ}\text{C}$ rozpoczyna się parowanie cynku.
- Mogą zacząć zachodzić reakcje, których składnikiem jest gazowy cynk (VII-X) – Rys. 5.4c). Każda z czterech wymienionych reakcji jest potencjalnym źródłem stałego tlenku cynku, koniecznym jest jednak zaznaczenie, że najbardziej spontaniczna z wymienionych reakcji (X) nie przebiega w omawianym układzie, ponieważ nie ma w nim cząsteczkowego tlenu (co uzasadniono powyżej). Najbardziej prawdopodobną reakcją do 930 $^{\circ}\text{C}$ spośród VII-IX jest VII, której produktem jest stały węgiel. Może on katalizować wzrost ND ZnO z powierzchni których jest usuwany przez reakcje I, II i VI. Powyżej 930 $^{\circ}\text{C}$ bardziej prawdopodobna spośród VII-IX staje się reakcja VIII, jako ta o najniższej energii swobodnej Gibbsa. Jej składnikiem jest dwutlenek węgla, którego spodziewana ilość jest mniejsza niż tlenku węgla. Poparte jest to faktem, że reakcji o ujemnej wartości energii swobodnej Gibbsa w temperaturze 930-1000 $^{\circ}\text{C}$, w wyniku których powstaje CO_2 jest mniej (I) niż tych, których produktem jest CO (II, III, VI oraz omawiana VIII). W związku z tym, należy się spodziewać, że reakcja VIII zachodzi powoli z uwagi na małą ilość substratu: dwutlenku węgla.

5.3 Realizacja procesu wzrostu ND ZnO

W celu przeprowadzenia procesów wzrostu ND ZnO przygotowano układ zgodnie z metodyką zamieszczoną w akapicie 5.1. Aby zbadać stabilność przestrzenno-termiczną pieca, a co za tym idzie, by zrozumieć dynamikę zmian temperatury w piecu w funkcji czasu i położenia wykonano profil temperaturowy. Rozgrzano wszystkie trzy strefy pieca do temperatury 900 $^{\circ}\text{C}$ (wartość zbliżona do temperatur procesów wzrostu ND ZnO). Następnie, rozpoczynając od geometrycznego środka pieca do wylotu rury, za pomocą termopary wykonywano pomiar temperatury z krokiem 1 cm (Rys. 5.5b).



Rys. 5.5 a) Profil temperaturowy połowy pieca wykonany w zadanej temperaturze 900 °C. b) Schemat przedstawiający sposób wykonywania profilu pieca stopniowo wysuwaną termoparą (punkt pomiarowy co 1 cm).

Na Rys. 5.5 a) zamieszczono profil, z którego wynika, że temperatura w piecu jest z zadowalającą dokładnością stała około 12 cm od środka pieca, czyli łącznie na długości około 24 cm. Biorąc pod uwagę, że tygiel ma długość $4 \pm 0,1$ cm, uznano, że na potrzeby niniejszych badań, warunki termiczne układu na środku pieca można uznać za stabilne.

W ramach omawianych badań wykonano około 150 procesów mających na celu optymalizację układu oraz jak najgłębsze zrozumienie przeprowadzanych eksperymentów. Efektem tych prób była ewolucja układu wzrostu do zmodyfikowanej techniki karbotermalnej. Na bieżąco wprowadzano zmiany do konstrukcji układu, ponieważ analiza każdej z przeprowadzonych serii wzrostu dawała możliwość głębszego zrozumienia procesu. Przykładowo, pod wpływem obserwacji silnej niestabilności termicznej starego pieca zakupiono nowy. Korzystano z trzech różnych projektów tygli, których kształt był zmieniany tak, aby wsuwanie tygla do rury kwarcowej nie powodowało przemieszczania pokrywy i podłoża nad wsadem (zwiększanie stabilizacji tych elementów). Okazało się to krytyczne dla powtarzalności procesu, wiążącej się bezpośrednio z krzywą narastania temperatury w czasie. Wielokrotnie zauważano sytuację, że otrzymywane wyniki są niepowtarzalne i odbiegają od przewidywań, dlatego poszukiwano czynnika, który mógł być zmienną dla porównywanych procesów, a nie był uprzednio wzięty pod uwagę. W ten sposób ustalono, że określone powinny być następujące parametry: masa i skład wsadu, czas homogenizacji składników w moździerzu (metodą prób i błędów przyjęto, że około 30 min daje powtarzalne efekty), usuwanie wody z tlenku cynku w suszarce, sposób ulokowania wsadu w tyglu (stopień sprasowania proszku), kształt tygla, sposób wsuwania tygla do pieca (na zimny/gorący piec, ale także jeden szybki ruch wsuwający w przypadku pieca rozgrzanego), chłodzenie układu (gwałtowne wysunięcie, pozostawienie do wystygnięcia lub opcje pośrednie: wysunięcie po wstępnym schłodzeniu). Zauważono, że niezaniechany jest kontrolowanie osobno temperatury tygla i pieca, ponieważ w zależności od egzemplarza (masy) tygla, czas rozgrzewania łódki do zadanej temperatury pieca się wahał i trwał kilka minut (7–9 min). Wstępne serie syntez ND ZnO służyły również do wstępnego oszacowania optymalnego czasu wzrostu, stopnia zakrycia czy temperatury procesu. W Tab. 5.2 przedstawiono serie procesów wykonanych na układzie w ostatecznej, reprezentatywnej formie. Nazwy próbek zawierają informacje na temat parametrów charakteryzujących wzrost: podłoże-masa wsadu-temperatura wzrostu-czas procesu. W przypadku „podbiccia” temperatury przedostatni parametr w etykiecie jest dwuskładnikowy.

Masa Wsadu				
Nazwa	Masa wsadu	Orient. podłoża	Temp. procesu	Czas
aAl ₂ O ₃ -0.60-975-15	<u>0,6g</u>	Szafir – a	975 °C	15 min
aAl ₂ O ₃ -0.65-975-15*	<u>0,65g</u>	Szafir – a	975 °C	15 min
aAl ₂ O ₃ -0.70-975-15	<u>0,7g</u>	Szafir – a	975 °C	15 min
Temperatura procesu				
Nazwa	Masa wsadu	Orient. podłoża	Temp. procesu	Czas
aAl ₂ O ₃ -0.65-960-15	0,65g	Szafir – a	<u>960 °C</u>	15 min
aAl ₂ O ₃ -0.65-975-15*	0,65g	Szafir – a	<u>975 °C</u>	15 min
aAl ₂ O ₃ -0.65-990-15	0,65g	Szafir – a	<u>990 °C</u>	15 min
Czas grzania				
Nazwa	Masa wsadu	Orient. podłoża	Temp. procesu	Czas
aAl ₂ O ₃ -0.65-975-10	0,65g	Szafir – a	975 °C	<u>10 min</u>
aAl ₂ O ₃ -0.65-975-15*	0,65g	Szafir – a	975 °C	<u>15 min</u>
aAl ₂ O ₃ -0.65-975-20	0,65g	Szafir – a	975 °C	<u>20 min</u>
aAl ₂ O ₃ -0.65-975-25	0,65g	Szafir – a	975 °C	<u>25 min</u>
Podbicie temperatury				
Nazwa	Masa wsadu	Orient. podłoża	Temp. procesu	Czas
aAl ₂ O ₃ -0.65-RT_975-15	0,65g	Szafir – a	<u>RT → 975 °C</u>	15 min
aAl ₂ O ₃ -0.65-1025_975-15	0,65g	Szafir – a	<u>1025 °C → 975 °C</u>	15 min
aAl ₂ O ₃ -0.65-1050_975-15	0,65g	Szafir – a	<u>1050 °C → 975 °C</u>	15 min

Tab. 5.2 Zestawienie wybranej serii procesów wzrostu ND ZnO zmodyfikowaną techniką karbotermalną, przy uwzględnieniu poszczególnych podserii. W ramach jednej podserii, tylko jeden parametr jest zmienny dla kolejnych procesów (zaznaczono podkreśleniem). Temperatura procesu – wartość zadana na piecu; czas – czas liczony od osiągnięcia przez tygiel zadanej temperatury procesu (od nagrzania). * procesy oznaczone gwiazdką odnoszą się do tej samej próbki, będącej jednocześnie elementem różnych serii.

W ramach optymalizacji procesu wyróżniono cztery podserie różniące się wyłącznie jednym parametrem: masą wsadu, temperaturą procesu (rozumianą jako zadana i ustabilizowana temperatura pieca), czasem grzania (liczonym od osiągnięcia przez tygiel zadanej temperatury) lub sposobem grzania tygla – wprowadzeniem „podbicia” temperatury w celu zmiany tempa nagrzewania układu. Warto zaznaczyć, że parametry wzrostu próbki oznaczonej jako aAl₂O₃-0.65-975-15 są wartościami pośrednimi dla poszczególnych podserii jednocześnie, dlatego symbolicznie została wpisana do tabeli w trzech miejscach i oznaczona gwiazdką (*). Wnioski z tych systematycznych badań i wstępnych obserwacji z wykorzystaniem mikroskopów optycznych są następujące:

- Masa wsadu: zwiększenie masy, co za tym idzie: ilości wsadu; powoduje to wytworzenie większej ilości tlenków węgla w początkowej fazie procesu, co z kolei powoduje większe ciśnienie parcjalne czynników redukujących.
- Temperatura procesu oraz szybkość jej narastania: spodziewany jest wpływ temperatury na szybkości i wydajności poszczególnych reakcji, a co za tym idzie w wyniku jednych reakcji możliwe są różnice w produkowaniu składników do kolejnych, co może mieć znaczenie dla ostatecznej formy ND ZnO. Wyróżniono tu podserię „podbicie temperatury”: jej idea jest wymuszenie zmiany tempa podgrzewania układu poprzez zmianę różnicy temperatury między podgrzewanym i chłodniejszym tygłem a nagrzanym piecem. Założono, że zmiana różnicy temperatury tygiel-otoczenie (piec) spowoduje zmianę czasu potrzebnego do nagrzania tygla do zadanej temperatury.
- Czas grzania: długość procesu może implikować ilość przereagowanego materiału, co przypuszczalnie rzutuje na wzrost, średnicę i ilość powstałych struktur ZnO.

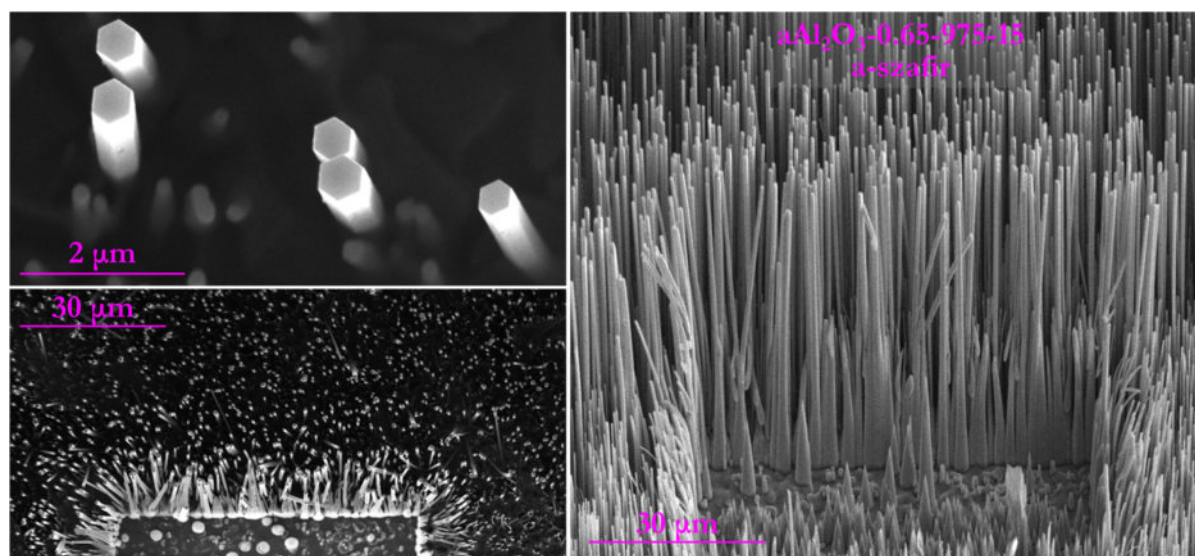
5.4 Analiza morfologiczna

Analiza morfologii próbek otrzymanych zmodyfikowaną metodą karbotermalną została wykonana w oparciu o obrazowanie SEM próbek napylnych ok 10 nm warstwą węgla oprowadzającego ładunek z powierzchni. Zabieg ten jest konieczny w przypadku wykonania obrazów bez efektów zaburzonego przesuwania wiązki elektronowej na preparatach nieprzewodzących. W związku z faktem, że ND ZnO są kontaktowane do chipów MEMS powinny wykazywać następujące cechy:

1. Długość co najmniej kilkanaście μm , co związane z geometrią chipa, dokładniej wielkością jego otworów, różniącą się w zależności od modelu i oscylującą między $4,5\mu\text{m}$ a $15\mu\text{m}$. Na potrzeby eksperymentów TEM konieczne jest umiejscowienie ND nad otworem oraz doprowadzenie kontaktów techniką FIB.
2. Średnica poniżej 200 nm, ze względu na konieczność bycia transparentnym dla elektronów przyspieszanych napięciem 300 kV.
3. Morfologia próbki w rozumieniu rozmieszczenia ND na podłożu: preferowane są ND pochylone (półotoczki) lub pionowe (pełne otoczki), niezasłaniające się wzajemnie w procesie sputteringu magnetonowego – nanoszenia otoczki.

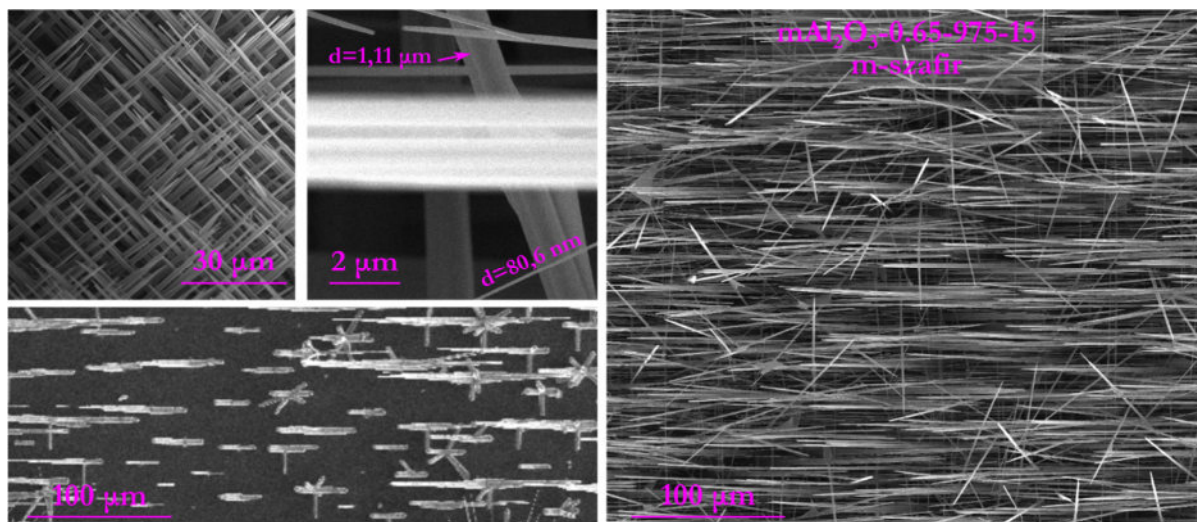
Rozdział 5.4 przedstawia jakościową interpretację polegającą na binarnym podejściu: „zadowolający” lub „niezadowolający”. Za pomocą obrazów wykonanych techniką SEM porównano wyniki poszczególnych procesów, wykonanych w warunkach zamieszczonych w Tab. 5.2. Zgodnie z literaturą, spodziewano się, że pionowe lub nachylone ND ZnO można otrzymać stosując podłoże szafirowe, zorientowane kolejno $[11\bar{2}0]$ – „a”^{170,171} oraz $[10\bar{1}0]$ – „m”¹⁷². W obu przypadkach spodziewane jest, że otrzymane ND ZnO będą zorientowane w kierunku $[0001]$, czyli osi „c”.

Obrazy SEM próbki $\text{aAl}_2\text{O}_3\text{-0.65-975-15}$ (z użyciem szafiru $[11\bar{2}0]$) zamieszczono na Rys. 5.6. Otrzymane ND są pionowo zorientowane. W celu oceny ich długości strawiono część z nich wiązką jonów galu prostopadłą do podłoża za pomocą techniki FIB, po czym nachylnono preparat pod kątem 45° (prawa strona Rys. 5.6). Na krawędzi usuwanego obszaru obrazowane struktury ZnO zostały nieznacznie odchyłone od pionu przez wiązkę oraz naładowane obrazującą wiązką elektronową (jasna poświata na dolnym panelu). Widoczne są dwie frakcje ND: wyższe i niższe, przy czym ND mają zbliżone wysokości w obrębie danej populacji. Obiekty ZnO mają widoczną, sześciokątną symetrię.



Rys. 5.6 Obrazy SEM próbki $\text{aAl}_2\text{O}_3\text{-0.65-975-15}$ struktur tlenku cynku na a-szafirze: $\text{Al}_2\text{O}_3 [11\bar{2}0] / \text{ZnO} [0001]$.

Rys. 5.7 przedstawia próbkę $m\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}975\text{-}15$, czyli wyhodowaną na podłożu $[\overline{1010}] \text{Al}_2\text{O}_3$ z widocznymi strukturami ZnO. Górny lewy obraz przedstawia nachyloną pod kątem 30° próbę, gdzie zostało zmierzone, że ND są pochylone względem podłoża o 30° i skierowane w przeciwnych kierunkach. Większość obiektów ułożona jest równoległe do siebie, co jest widoczne z kolei na pozostałych panelach, ilustrujących widok z góry. Otrzymane struktury różnią się znacznie rozmiarami, przykładowo, widoczny jest zarówno nanodrut o średnicy ok. 80 nm, jak i słupek szerokości 1,11 μm . Krótkie, niewyrośnięte struktury na lewym dolnym zdjęciu pochodzą z obrzeży podłoża, pozostałe – z części środkowej.



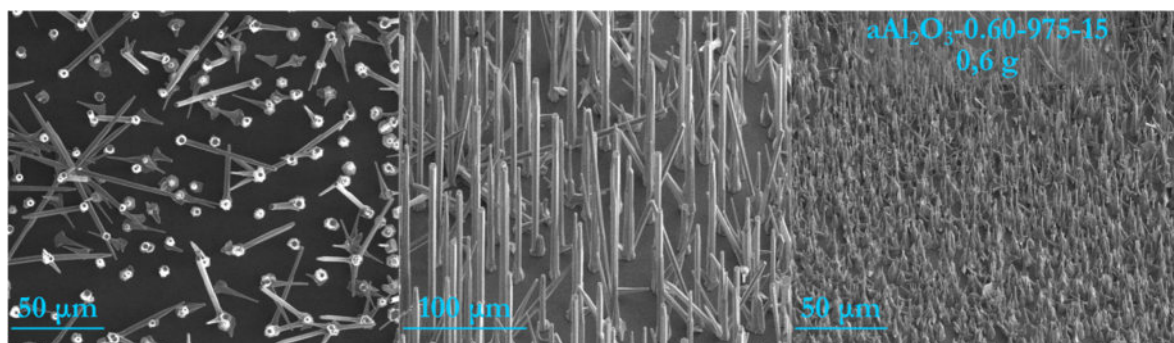
Rys. 5.7 Obrazy SEM próbki $m\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}975\text{-}15$ struktur tlenku cynku na m-szafirze: $\text{Al}_2\text{O}_3 [\overline{1010}] / \text{ZnO} [0001]$.

Wykazano, że przedstawioną za pomocą zmodyfikowanej techniki karbotermalnej można uzyskać ND ZnO zorientowane w różny in zgodny z oczekiwaniami sposób względem podłoża: uporządkowane pionowe na szafirze „a” i nachylone pod kątem 30° względem szafiru „m”.

W dalszej części analizy morfologicznej korzystano z podłoża „a”.

5.4.1 Wpływ masy wsadu

Obrazy SEM próbek wykonanych w ramach serii „masa wsadu” przedstawiono na rysunkach: $a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{-}975\text{-}15$ (0,6 g; Rys. 5.8), $a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}975\text{-}15$ (0,65g; Rys. 5.6) oraz $a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.70\text{-}975\text{-}15$ (0,7 g; Rys. 5.9).



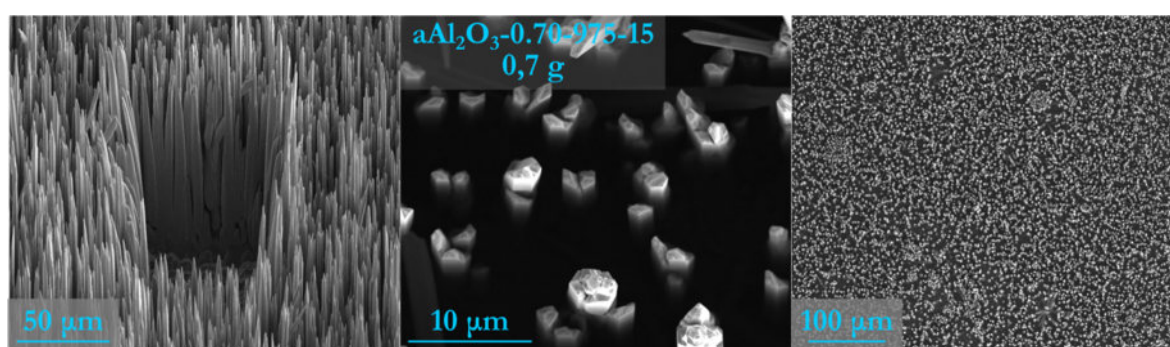
Rys. 5.8 Obrazy SEM próbki $a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{-}975\text{-}15$ struktur tlenku cynku; masa wsadu równa 0,6 g.

Otrzymane struktury ZnO przy parametrach $a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{-}975\text{-}15$ są najrzadziej rozmieszczone na podłożu spośród próbek serii, w dużej części są zorientowane pionowo, lecz widoczne są również ND wyrastające pod kątem z zarodka na podłożu pod różnorakim kątem. Świadczy to

o niejednorodnych warunkach wzrostu w pokazanym obszarze próbki, prowadzących do powstania takich zarodków, z których następnie wyrosły ND pod różnymi kątami.

Wśród ND próbki $\text{aAl}_2\text{O}_3\text{-0.65-975-15}$ wyszczególniono dwie populacje (Rys. 5.6): wyższe i szersze obiekty (1) oraz niższe i o mniejszej średnicy (2). Frakcje scharakteryzowano osobo (Tab. 5.3), z kolei na Rys. 5.10 przedstawiono populację (2), ponieważ znacznie bardziej odpowiada oczekiwaniom względem hodowli ND ZnO.

Podobnie jak $\text{aAl}_2\text{O}_3\text{-0.60-975-15}$, w przypadku próbki $\text{aAl}_2\text{O}_3\text{-0.70-975-15}$, wytrawiono wiązką galową część z otrzymanych nanostruktur, dzięki czemu możliwa stała się ocena ich wysokości. Struktury ZnO są bardzo gęsto rozmieszczone na podłożu, charakteryzują się również dużą średnicą. Świadczy to o lokalnie większego ciśnienia gazów reakcyjnych wywieranego na fragment podłoża, przez co proces zachodzi bardziej intensywnie. Część z ND nie wykazuje sześciokątnej symetrii, co może być związane ze wzrostem zarówno ścian m, jak i a w zbliżonym tempie.



Rys. 5.9 Obrazy SEM próbki $\text{aAl}_2\text{O}_3\text{-0.70-975-15}$ struktur tlenku cynku; masa wsadu równa 0,7 g.

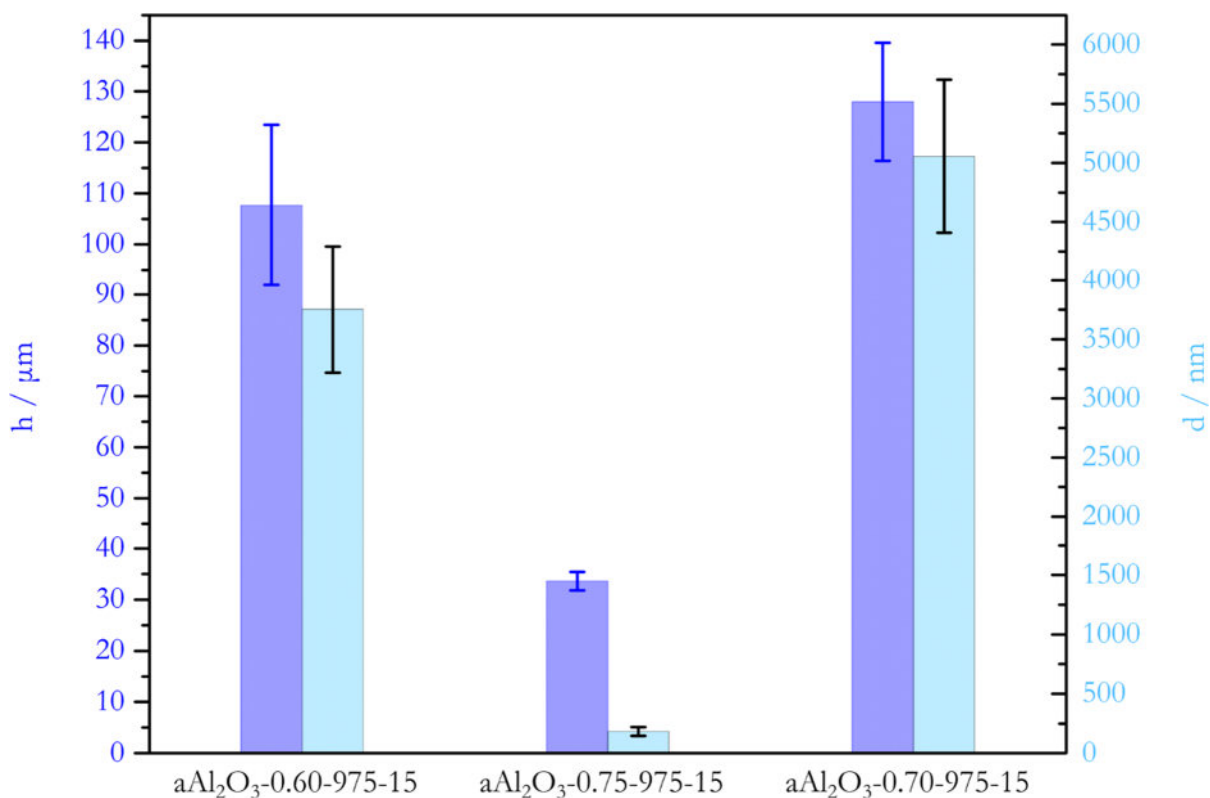
Na podstawie obrazowania zmierzono wysokości (h) i średnice w połowie wysokości (d) kilkudziesięciu obiektów ZnO w ramach każdej z próbek. Na ich podstawie obliczono i stabelaryzowano (Tab. 5.3) następujące parametry statystyczne: średnią arytmetyczną (A), medianę (Med.) oraz estymator odchylenia standardowego (σ).

	$\text{aAl}_2\text{O}_3\text{-0.60-975-15}$		$\text{aAl}_2\text{O}_3\text{-0.65-975-15}$				$\text{aAl}_2\text{O}_3\text{-0.70-975-15}$	
	h [μm]	d [nm]	h_1 [μm]	d_1 [nm]	h_2 [μm]	d_2 [nm]	h [μm]	d [nm]
A	107,7	3754,8	67,6	493,6	33,6	182,8	128,0	5056,7
Med.	107,5	3730,0	67,6	507,5	33,4	179,2	128,8	5200,0
σ	15,8	537,2	4,1	37,2	1,8	27,4	11,6	647,0

Tab. 5.3 Średnia arytmetyczna, mediana i odchylenie standardowe dla pomiarów wysokości i średnicy obiektów ZnO serii „masa wsadu”.

Na Rys. 5.10 zamieszczono diagram średniej arytmetycznej wysokości (skala i punkty ciemno niebieskie) oraz średniej arytmetycznej średnicy (kolor jasnoniebieski) dla próbek z serii „masa wsadu”. Jako niepewność pomiarową zaznaczono odchylenie standardowe.

Przedstawione obrazy, Tab. 5.3 oraz Rys. 5.10, świadczą o silnym wpływie ilości wsadu na dynamikę wzrostu. Można zauważyć, że wartość pośrednia masy wsadu $\text{aAl}_2\text{O}_3\text{-0.65-975-15}$ prowadzi do wzrostu najniższych i najwyższych ND, które ponadto są mało zróżnicowane w ramach badanej populacji.



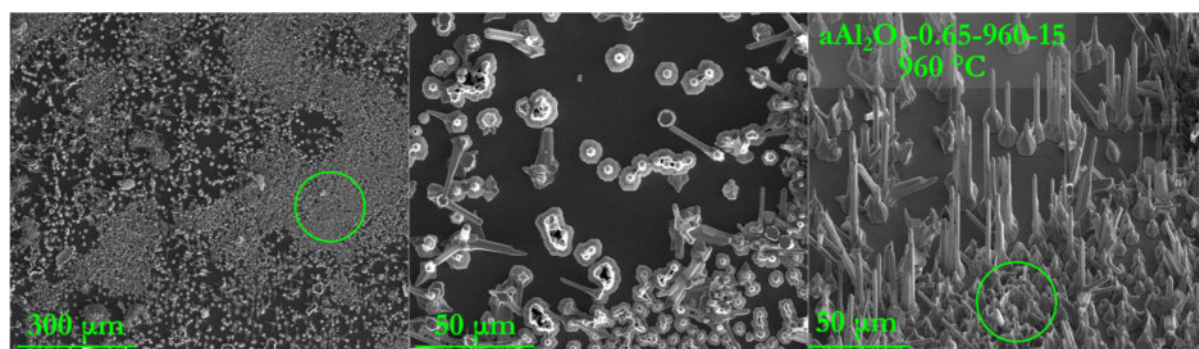
Rys. 5.10 Średnie wysokość i średnica próbek serii „masa wsadu”.

Próbka aAl₂O₃-0.65-975-15 została wybrana jako najlepsza do dalszych badań. Tym samym, uznano 0,65 g wsadu za wartość optymalną, prowadzącą do wytworzenia w przyjętych warunkach takiej ilości gazowych czynników, które następnie implikują wzrost ND ZnO o pożądanych cechach morfologicznych, czyli akceptowalnej wysokości i średnicy.

5.4.2 Wpływ temperatury procesu

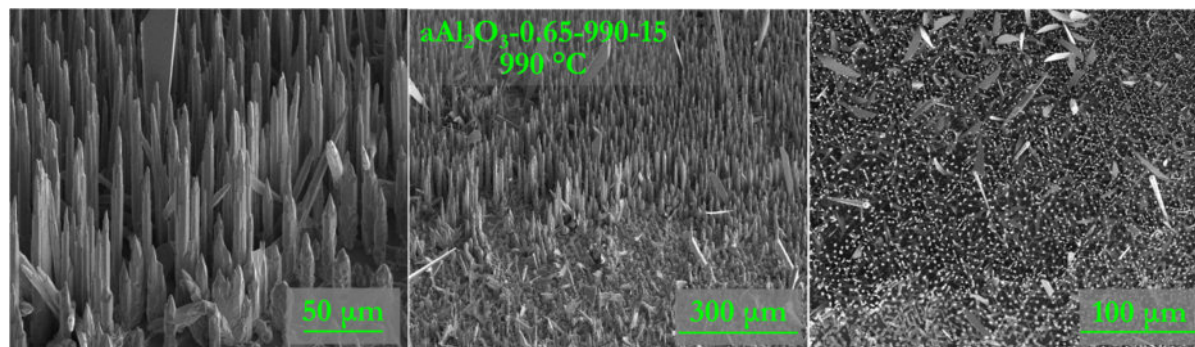
Obrazy SEM próbek wykonanych w ramach serii „temperatura procesu” przedstawiono na rysunkach: aAl₂O₃-0.65-960-15 (960 °C; Rys. 5.11), aAl₂O₃-0.65-975-15 (975 °C; Rys. 5.6) oraz aAl₂O₃-0.65-990-15 (990 °C; Rys. 5.12).

Na Rys. 5.11 przedstawiającą próbkę wyhodowaną w temperaturze 960 °C widoczne są duże, nieregularne obszary, które stanowią struktury podobne do trzonów słupków lub ND (zielone kółka) oraz mniej liczne słupki ZnO. Przypuszczalnie, najbardziej intensywny etap procesu krystalizacji struktur ZnO polegał przede wszystkim na wzroście ów trzonów, mniej na wzroście ND.



Rys. 5.11 Obrazy SEM próbki aAl₂O₃-0.65-960-15 struktur tlenku cynku; temperatura procesu równa 960 °C.

Z kolei próbka wytworzona w temperaturze 990 °C (Rys. 5.12) charakteryzuje się dużą ilością słupków w nieregularnym kształcie odbiegającym od symetrii sześciokątnej. Na większości długości słupki mają stałą średnicę, poza ich najwyższym fragmentem o gwałtownie zmniejszającej się średnicy – obiekty są ostro zakończone szpiczastym czubkiem. Sugeruje to gwałtowne wyhamowanie procesu, możliwe, że pod wpływem wysunięcia tygla z pieca i szybkim schłodzeniem. Widoczne są również blaszki ZnO o nieregularnych kształtach.



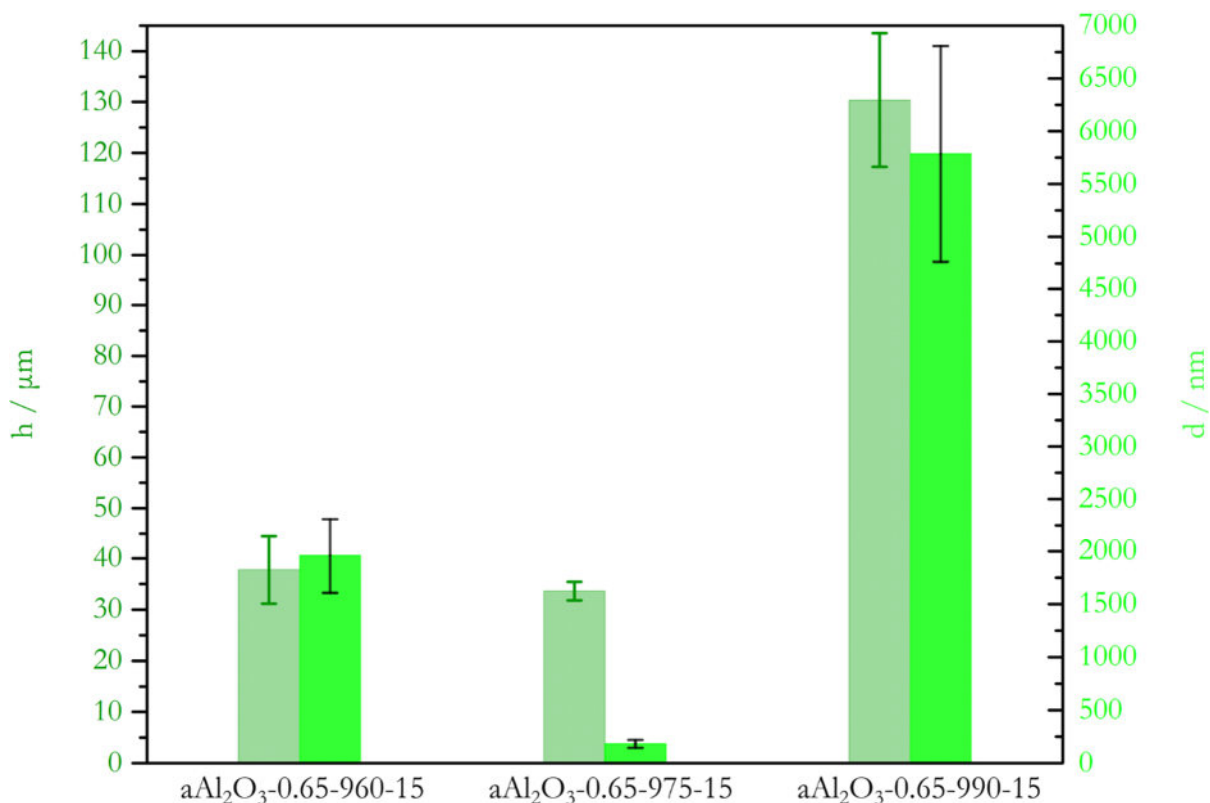
Rys. 5.12 Obrazy SEM próbki $a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}990\text{-}15$ struktur tlenku cynku; temperatura procesu równa 990 °C.

Podobnie jak w przypadku serii „masa wsadu” sparametryzowano otrzymane słupki, uwzględniając również w zestawieniu pośrednią próbkę $a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}975\text{-}15$. Średnią arytmetyczną, medianę oraz odchylenie standardowe wysokości i średnicy w połowie wysokości zamieszczono w Tab. 5.4.

	$a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}960\text{-}15$		$a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}975\text{-}15$				$a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}990\text{-}15$	
	h [μm]	d [nm]	h_1 [μm]	d_1 [nm]	h_2 [μm]	d_2 [nm]	h [μm]	d [nm]
A	37,8	1957,5	67,6	493,6	33,6	182,8	130,4	5786,8
Med.	38,5	1960,0	67,6	507,5	33,4	179,2	128,8	5630,0
σ	6,7	351,7	4,1	37,2	1,8	27,4	13,1	1021,4

Tab. 5.4 Średnia arytmetyczna, mediana i odchylenie standardowe dla pomiarów wysokości i średnicy obiektów ZnO serii „temperatura procesu”.

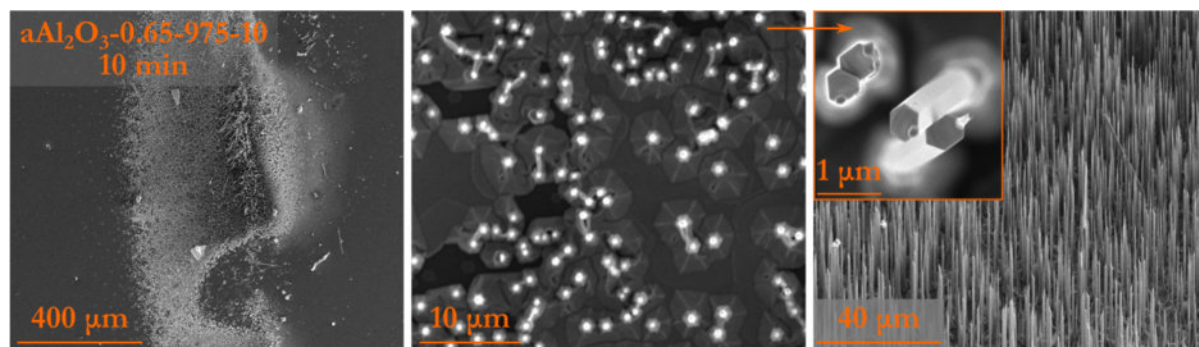
Średnią wysokość i średnicę dla trzech próbek serii przedstawiono na Rys. 5.13. Próbki wyhodowane w temperaturach 960 i 975 °C zawierają obiekty o zbliżonych wysokościach, z kolei w 990 °C – znacznie wyższe. 15 °C różnicy między $a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}960\text{-}15$ i $a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}975\text{-}15$ oraz $a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}975\text{-}15$ i $a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}990\text{-}15$ spowodowało drastyczną zmianę średnicy, przy czym za najkorzystniejsze warunki uznano 975 °C, ponieważ otrzymane struktury są zdecydowanie najwęższe i o odpowiedniej wysokości. Zauważono, że zmiana temperatury silnie wpłynęła na wzrost w kierunkach m i a ZnO, słabiej na wzrost w kierunku c. Struktury otrzymane w 960 i 975 °C wykazują przede wszystkim symetrię sześciokątną, zaś większość słupków wykrystalizowanych w 990 °C ma kształt przekroju zdeformowanego sześciokąta.



Rys. 5.13 Średnie wysokość i średnica próbek serii „temperatura procesu”.

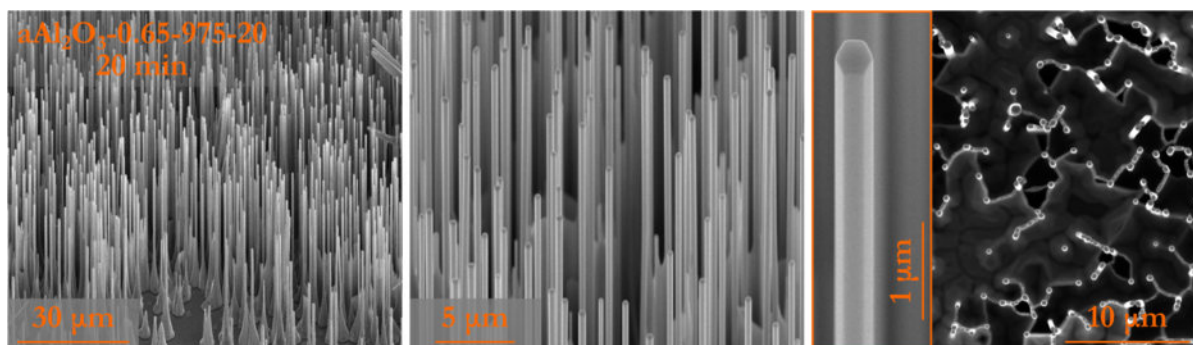
5.4.3 Wpływ czasu procesu

Obrazy SEM próbek wykonanych w ramach serii „czas grzania” przedstawiono na rysunkach: aAl₂O₃-0.65-975-10 (10 min; Rys. 5.14), aAl₂O₃-0.65-975-15 (15 min; Rys. 5.6), aAl₂O₃-0.65-975-20 (20 min; Rys. 5.15) oraz aAl₂O₃-0.65-975-25 (25 min; Rys. 5.16).



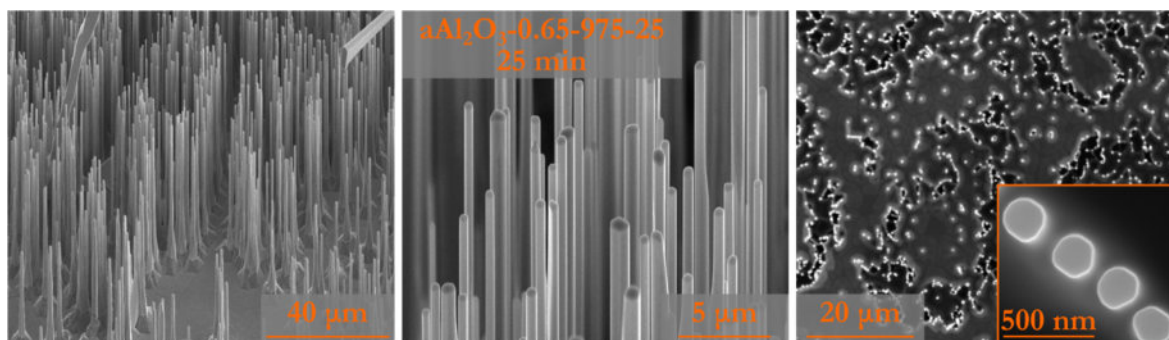
Rys. 5.14 Obrazy SEM próbki aAl₂O₃-0.65-975-10 struktur tlenku cynku; czas grzania próbki 10 min.

Struktury ZnO powstałe przez utrzymywanie w docelowej temperaturze 975 °C przez 10 min są nieregularnie rozmieszczone na podłożu, co jest widoczne na lewym panelu na Rys. 5.14. ND wyrastają z szerokich podstaw, co jest typowe dla wszystkich próbek zawierających ND w omawianych eksperymentach. Następnie, ND się zwężają i utrzymują daną średnicę na pozostałej wysokości. Na prawym panelu widoczny jest powiększony widok na ND z góry, z których wyrastają nieznacznej wysokości krótkie struktury. Przypuszczalnie, jest to związane z dynamiką chłodzenia podczas wysuwania tygla z pieca i silnymi zaburzeniami termicznymi w tym czasie.



Rys. 5.15 Obrazy SEM próbki $a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}975\text{-}20$ struktur tlenku cynku; czas grzania próbki 20 min.

Próbki $a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}975\text{-}20$ i $a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}975\text{-}25$ zawierają pionowe ND ZnO, które są równomiernie rozmieszczone na podłożu. Wyrastają one ze struktur – trzonów, po czym podobnie jak $a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}975\text{-}10$, osiągają stałą na długości średnicę. Ów trzony są złączone blaszkami, co jest widoczne jako zrosty pomiędzy niektórymi ND na obrazach w widoku z góry i pod kątem 45° na Rys. 5.15 i Rys. 5.16. Zrostów jest wyraźnie mniej w przypadku procesu 10 minutowego.



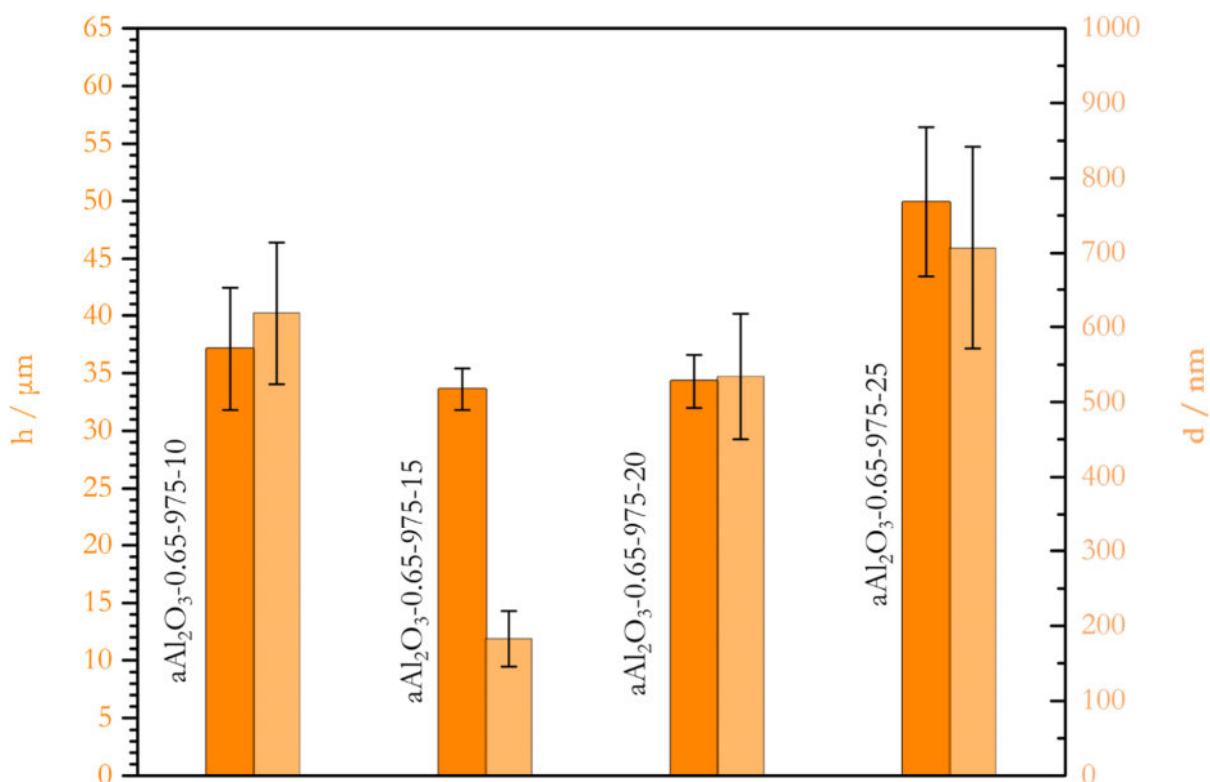
Rys. 5.16 Obrazy SEM próbki $a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}975\text{-}25$ struktur tlenku cynku; czas grzania próbki 25 min.

Podobnie jak w przypadku poprzednich serii, wyznaczono parametry statystyczne ND: średnią arytmetyczną, medianę i odchylenie standardowe wysokości i średnicy (Tab. 5.4), z kolei na Rys. 5.17 zamieszczono średnie wysokości i średnice. Ponadto, zauważono, że próbka wyhodowana w ciągu 20 min zawiera więcej ND o przekroju zdeformowanego sześciokąta, zaś w ciągu 25 min przekrój był niemal okrągły. Świadczy to o tym, że z czasem zmienia się tempo wzrostu ND wzdłuż różnych kierunków krystalograficznych.

	$a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}975\text{-}10$		$a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}975\text{-}15$				$a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}975\text{-}20$		$a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}975\text{-}25$	
	h [μm]	d [nm]	h ₁ [μm]	d ₁ [nm]	h ₂ [μm]	d ₂ [nm]	h [μm]	d [nm]	h [μm]	d [nm]
A	30,4	618,9	67,6	493,6	33,6	182,8	34,3	534,1	49,9	706,9
Med.	37,8	610,0	67,6	507,5	33,4	179,2	34,2	520,0	49,6	675,0
σ	5,3	94,9	4,1	37,2	1,8	27,4	2,3	83,7	6,5	135,3

Tab. 5.5 Średnia arytmetyczna, mediana i odchylenie standardowe dla pomiarów wysokości i średnicy obiektów ZnO serii „temperatura podłoża”.

Cechą wyróżniającą serię „czas grzania” jest fakt, że zmienna czasowa słabo wpływa na średnie średnice ND i, przede wszystkim, na wysokości.



Rys. 5.17 Średnie wysokości i średnica próbek serii „czas grzania”.

5.4.4 Porównanie wpływu masy wsadu, temperatury procesu i czasu grzania

Dla serii „masa wsadu”, „temperatura procesu” i „czas grzania” obliczono:

- względną zmianę wysokości Δh rozumianą jako:

$$\Delta h = \frac{h_{\max} - h_{\min}}{h_{\max}} \cdot 100\% \quad 5.4$$

gdzie h_{\max} – największa średnia wysokość w obrębie serii, h_{\min} – najmniejsza średnia wysokość w obrębie serii

- względną zmianę średnicy Δd rozumianą jako:

$$\Delta d = \frac{d_{\max} - d_{\min}}{d_{\max}} \cdot 100\% \quad 5.5$$

gdzie d_{\min} – najmniejsza średnia średnica w obrębie serii, d_{\max} – największa średnia średnica w obrębie serii.

W Tab. 5.6 zamieszczono obliczone Δh i Δd . Serie „masa wsadu” i „temperatura procesu” wykazują bardzo zbliżone wartości Δh i Δd (różnice rzędu 1%), zaś parametry dla serii „czas grzania” znacznie odbiegają od nich. Czynniki zmiany masy wsadu i temperatury procesu niemal tak samo silnie wpływają na morfologię, w przeciwieństwie do czasu grzania, który słabo rzutuje na wysokość i średnicę ND. Wnioskiem z zaobserwowanej korelacji może być fakt, że masa wsadu i temperatura procesu w rzeczywistości wpływają na jeden i ten sam, kluczowy dla procesu parametr, który jest niemierzony bezpośrednio: ciśnienie wytwarzanych gazów. Czym większa jest ilość wsadu, tym mniejsza przestrzeń robocza oraz więcej wytwarzanych gazów. Z

kolei wysoka temperatura procesu zwiększa prawdopodobieństwo zajęcia i szybkość reakcji prowadzących do wytwarzania tlenku cynku w stanie stałym (w formie ND). Czym więc wyższa temperatura procesu, tym szybciej przereaguje wsad wytwarzając gazy reakcyjne. Oba czynniki: ilość wsadu i temperatura wpływają na ilość gazów, a co za tym idzie, ich ciśnienie w przestrzeni reakcyjnej. W ogólności, ciśnienie parcjalne poszczególnych składników biorących udział w reakcjach w fazie gazowej bezpośrednio determinuje stałą równowagi reakcji, która z kolei określa kierunek jej zachodzenia. Przykładowo, zespół M. Mikami^{104,105} badający wzrost monokryształów ZnO techniką karbotermalną, do rozważań kinetyki reakcji gazowych używa ciśnień parcjalnych jako parametru służącego do wyznaczenia stałych równowagowych poszczególnych reakcji.

	masa wsadu	temp. procesu	czas grzania
$\Delta h / \%$	73,8	74,3	32,7
$\Delta d / \%$	96,4	96,8	74,1

Tab. 5.6 Względne zmiany wysokości i średnicy dla serii „masa wsadu”, „temperatura procesu” i „czas grzania”.

Dla wszystkich serii Δh jest mniejsze niż Δd , co sugeruje, że omawiane zmiany parametrów procesów silniej oddziałują na wzrost w kierunku m $[10\bar{1}0]$ lub a $[11\bar{2}0]$, niż w kierunku osi ND: kierunku c $[0001]$. Ponadto, zauważono, że ND (słupki) wykazują sześciokątną symetrię w przypadkach, kiedy dany zmienny parametr serii jest poniżej optimum lub w okolicy. Zdeformowane sześciokąty są każdorazowo widoczne dla próbek, dla których badany parametr ma zbyt dużą wartość, czyli wzrost był zbyt dynamiczny. Dla próbki o dużym przekroczeniu parametru optymalnego (25 min, optimum 15 min) zauważono niemal okrągły kształt przekroju ND. Symetrię można z kolei skorelować z tempem wzrostu w danym kierunku krystalograficznym. Symetria sześciokątna wynika z dominującego wzrostu w kierunku m $[10\bar{1}0]$ lub a $[11\bar{2}0]$. Z kolei jednoczesny wzrost w kierunku m $[10\bar{1}0]$ i a $[11\bar{2}0]$ skutkuje symetrią dwunastokrotną (czyli widoczną praktycznie jako okrągłą).

5.4.5 Wpływ sposobu nagrzewania na proces

Celem sprawdzenia pierwszego etapu procesów zmodyfikowaną techniką karbotermalną, czyli dynamiki podgrzewania tygła, wykonano dwie serie eksperymentów z rejestracją temperatury za pomocą termopary, umieszczonej w rurze pieca i nagrzewającej się razem z nim (Tab. 5.7).

Pierwsza seria (A) obejmuje cztery eksperymenty różniące się zadaną temperaturą na piecu, która była cały czas utrzymywana w trakcie eksperymentu podgrzewania tygła. Ponadto, proces A0 został wykonany poprzez jednoczesne nagrzewanie pieca i tygła od temperatury pokojowej do zadanej. Eksperymenty A1, A2 i A3 polegały na umieszczeniu tygła o temperaturze pokojowej w nagrzanym już piecu. Schemat idei serii A jest zilustrowany na Rys. 5.18: a) A1, b) A2 i c) A3. W przypadku drugiej serii (B), piec został nagrany do temperatury wyższej, niż zadana końcowa. Schematy dotyczące serii B przedstawiono na Rys. 5.19: a) B1, b) B2 i c) B3. Po wsunięciu tygła przez 1 min była utrzymywana temperatura początkowa, następnie grzałki pieca zostały wyłączone, aby piec osiągnął (niższą) temperaturę końcową. W międzyczasie tygiel nagrzewał się od temperatury pokojowej do temperatury końcowej, wspólnej dla pieca i tygła. Wyłączanie grzałki pokazano ideowo, jako skok temperatury, w rzeczywistości piec stygnie, podczas gdy jednocześnie tygiel się grzeje. Warunki termiczne w piecu są nieoczywiste, jednak celem „podbijania” temperatury otoczenia nagrzanego tygła jest wpływ na tempo jego podgrzewania.

Bez „podbicia”			
Temperatura pieca	Wsunięcie tygła	Etykieta procesu	
975 °C	Na zimny piec	A0	
975 °C	Na rozgrzany piec	A1	
1025 °C	Na rozgrzany piec	A2	
1050 °C	Na rozgrzany piec	A3	
Z „podbiciem”			
Temp. początkowa pieca	Czas tygła w temp. pocz.	Temp. końcowa	Etykieta procesu
975 °C	1 min	950 °C	B1
1025 °C	1 min	975 °C	B2
1050 °C	1 min	975 °C	B3

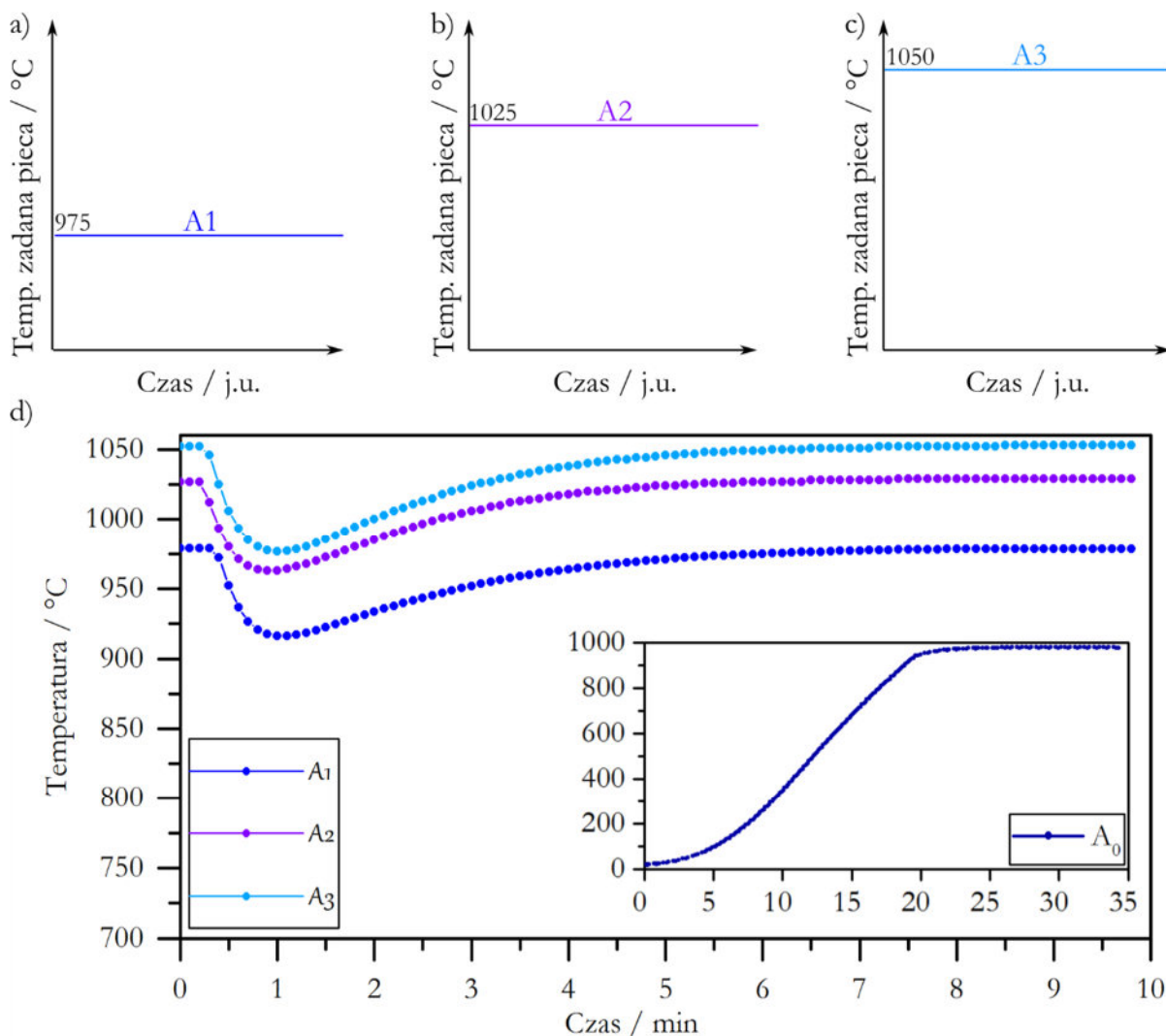
Tab. 5.7 Zestawienie sześciu sposobów nagrzewania tygła w rozgrzanym piecu: procesy A1, A2 i A3 odpowiadają stałej temperaturze pieca (bez „podbicia” temperatury), zaś procesy B1, B2 i B3 były przeprowadzane w początkowo wyższej temperaturze niż docelowa, następnie piec był chłodzony do temperatury końcowej. Proces A0 polegał na jednoczesnym nagrzaniu tygła i pieca.

Rys. 5.18 d) i Rys. 5.19 d) przedstawiają zmierzone wartości temperatur za pomocą termopary umieszczonej w rurze kwarcowej pieca. Następnie wsuwany jest tygiel do środka tak, aby był w kontakcie z termoparą (w przypadku A0, tygiel od początku dotyka termopary i cały układ nagrzewa się jednocześnie).

Proces A0 w oczywisty sposób jest najpowolniejszym nagrzewaniem. W ciągu 25 min podgrzano tygiel o $\Delta T = 975\text{ °C} - 25\text{ °C} = 950\text{ °C}$, co daje średnie tempo grzania 38 °C/min . Porównując procesy A1, A2 i A3, widocznym jest, że charakter krzywych jest podobny. Po upływie 1 min od wsunięcia tygła obserwowano najniższą zarejestrowaną temperaturę (czas ten jest potrzebny na osiągnięcie równowagi między końcówką termopary z tygłem) i wynosi kolejno: 916 °C (A1), 963 °C (A2) i 978 °C (A3). Z kształtu krzywych można również wywnioskować, że w pierwszej fazie nagrzewania gradient temperatury jest znacznie większy (stroma krzywa), niż w końcowym dogrzewaniu (płaska krzywa). Wynika to z faktu, że złożony proces nagrzewania w przybliżeniu wystarczającym na interpretację niniejszych wyników, zakłada, że nagrzewanie określa tak zwane prawo stygnięcia Newtona (dla stygnięcia: „-k” we wzorze 5.6):

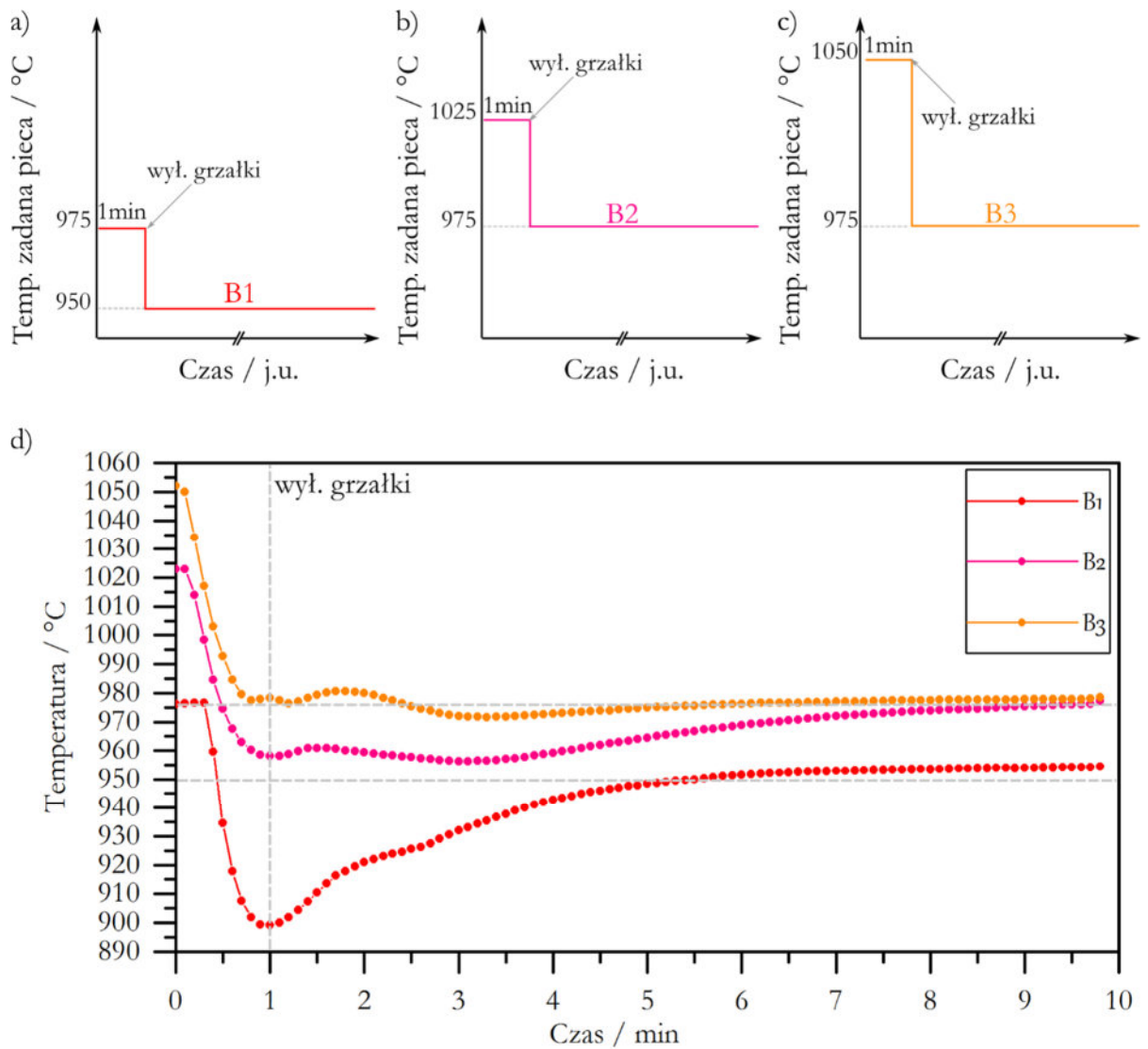
$$\frac{dT}{dt} = k(t)\Delta T(t) \quad 5.6$$

gdzie: T – temperatura nagrzewanego ciała (tygła), t – czas, ΔT – różnica temperatur między nagrzewanym ciałem a otoczeniem w chwili t , k – czynnik dla danego układu, zależny np. od pojemności cieplnej, przewodności cieplnej itp.



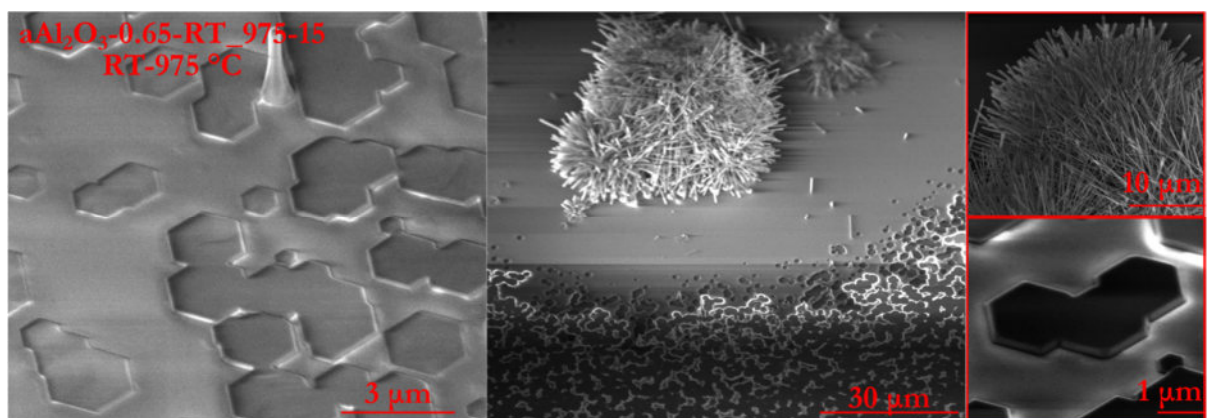
Rys. 5.18 Wykresy procesów A1, A2 i A3 (szczegóły w Tab. 5.7) nagrzewania tygla dla różnych temperatur pieca bez „podbicia”.

Czym większa jest różnica temperatur między nagrzewanym ciałem (tygłem) a otoczeniem (piecem), tym proces jest szybszy. Idea serii B polega zwiększeniu parametru ΔT w celu zmiany tempa nagrzewania, ponieważ bez takiej modyfikacji limitującym tempo nagrzewania przypadkiem jest wsunięcie tygla nagrzanego pieca. Na Rys. 5.19 d) widoczne są krzywe nagrzewania tygla za pomocą termopary, analogicznie jak w serii A, umieszczonej uprzednio w rurze pieca. Po 1 minucie od wsunięcia tygla wyłączono grzałkę pieca, tak, aby osiągnął temperaturę docelową. Zauważono pojawienie się szerokich niskich pików po wyłączeniu grzałki pieca, które powodują chwilowe ochłodzenie tygla. Wytlumaczenie takiego zachowania prawdopodobnie leży w odbieraniu ciepła przez rurę kwarcową od tygla, po jej gwałtownym schłodzeniu po wyłączeniu grzałki, zanim tygiel i rura doszły do równowagi. Wykluczono pojawienie się endotermicznej przemiany fazowej poprzez obserwację analogicznego pików dla innych obiektów, wykonanych z innych materiałów, niż tygiel. Tygiel w procesie B3 trzy razy osiągnął temperaturę docelową 975 °C, najpierw po 1 min 40 sek, następnie ją przekroczył, studząc się miał 975 °C po 2 min 30 sek, następnie temperatura docelowa ustabilizowała się po 5 minutach od wsunięcia tygla. Dla porównania, temperatura docelowa 975 °C w procesie B2 została ustabilizowana po dopiero 8 min 40 sek.



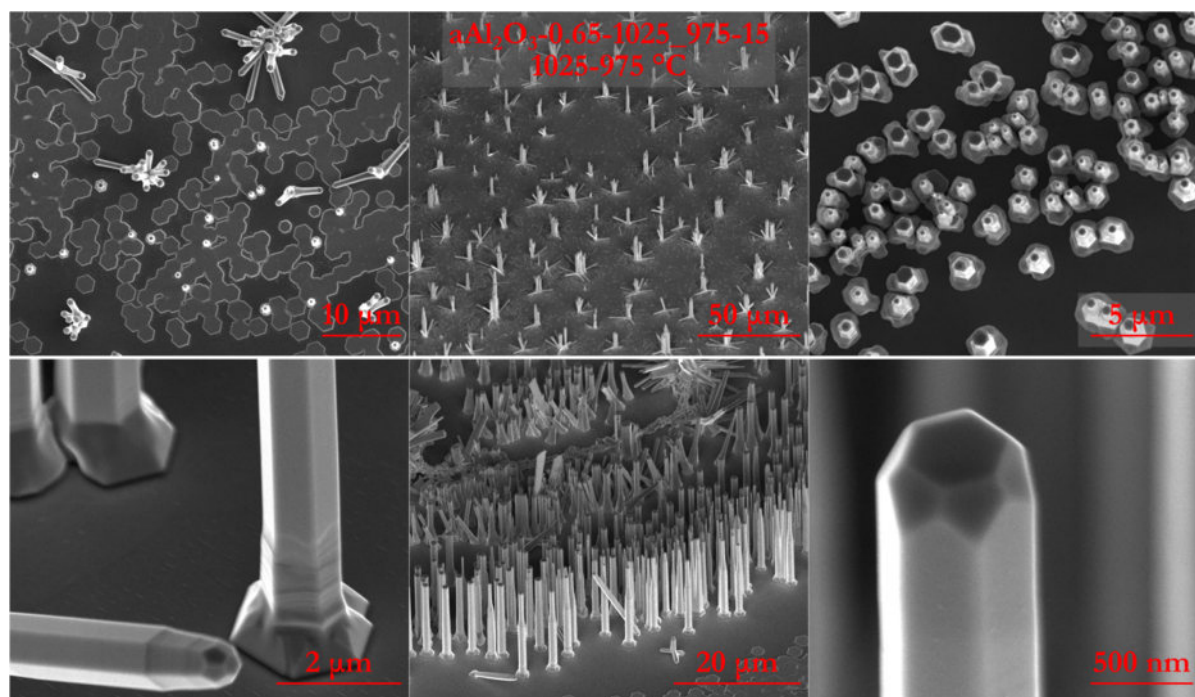
Rys. 5.19 Wykresy procesów B1, B2 i B3 (szczegóły w Tab. 5.7) nagrzewania tygła dla różnych temperatur pieca z „podbiciem”.

W ramach uzupełniającej serii „podbicie temperatury”, wykonano eksperymenty zgodnie z Tab. 5.2.



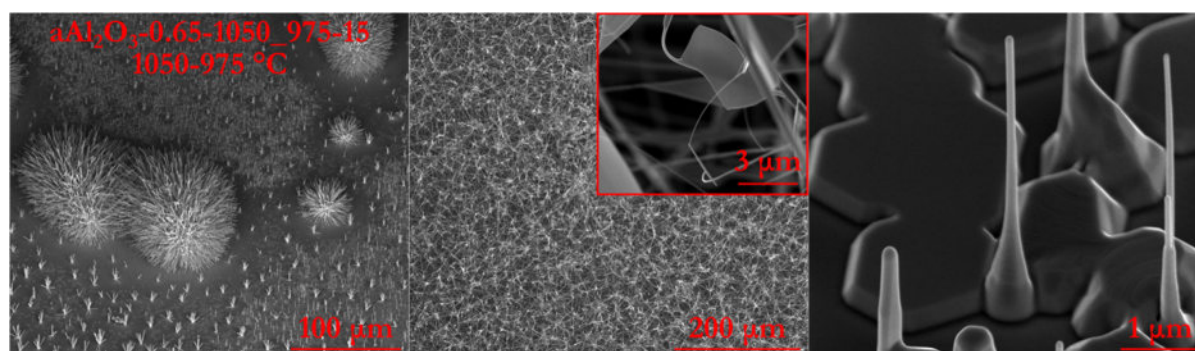
Rys. 5.20 Obrazy SEM próbki αAl₂O₃-0.65-RT_975-15 (A0) struktur tlenku cynku, wygrzewanie próbki od temperatury pokojowej do 975 °C.

Na Rys. 5.20 zamieszczono obrazy SEM próbki $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-RT_}975\text{-}15$ (nagrzewanie A0), która powstała w wyniku relatywnie powolnego nagrzewania tygła (25 min). W wyniku tak przeprowadzonego procesu otrzymano płaskie struktury przypominające nie w pełni wykształconą warstwę, składającą się z sześciokątnych elementów. Wzrost struktur był zatem dominujący w bocznych kierunkach m $[10\bar{1}0]$ lub a $[11\bar{2}0]$, zaś bardzo słaby w kierunku osi c $[0001]$. Zaobserwowano także nieliczne „jeżowce” – chaotyczne kłęby ND.



Rys. 5.21 Obrazy SEM próbki $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}1025\text{-}975\text{-}15$ (B2) struktur tlenku cynku. Tygiel umieszczony w piecu rozgrzanym do $1025\text{ }^\circ\text{C}$, nagrzanie i przeprowadzenie procesu w $975\text{ }^\circ\text{C}$.

Próbka $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}1025\text{-}975\text{-}15$ (nagrzewanie B2) jest zróżnicowana morfologicznie. Na górnym lewym panelu Rys. 5.21 widoczne są płaskie poznaczane struktury, podobne jak w przypadku $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-RT_}975\text{-}15$ (A0), lecz częściowo stały się one podstawami słupków ZnO (prawy górny panel oraz cały dolny). Zaobserwowano również rozmieszczone w relatywnie dużych odległościach od siebie kępki słupków (górny środkowy panel). Pionowe słupki widoczne na dolnym panelu Rys. 5.21 wyrastają z szerszych podstaw, po czym osiągają swoją docelową średnicę i zachowują ją do przewężonego czubka.



Rys. 5.22 Obrazy SEM próbki $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}1050\text{-}975\text{-}15$ (B3) struktur tlenku cynku. Tygiel umieszczony w piecu rozgrzanym do $1050\text{ }^\circ\text{C}$, nagrzanie i przeprowadzenie procesu w $975\text{ }^\circ\text{C}$.

Proces $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}1050\text{-}975\text{-}15$ został wykonany według nagrzewania B3. Prawy panel Rys. 5.22 również przedstawia poznaczane płaskie sześciokątne struktury ZnO, lecz z części wyrastają podstawy nielicznych, niskich ND. Widoczne są również słupki wyrosnięte w różnych

kierunkach (w formie kęp) oraz „jeżowce” (lewy panel). Dominującymi strukturami są jednak przedstawione na środkowej części Rys. 5.22 nieregularne kłęby, przypominające zbitą gąbkę. Strukturę tworzą ND, słupki oraz blaszki, które są pozzrastane ze sobą. Struktury ZnO wyrastają jedna z drugiej, w losowych kierunkach. Wzrost był bardzo chaotyczny.

Biorąc pod uwagę powyższe wyniki, można wysnuć wniosek, że w używanym dostępnym układzie do wzrostu nanostruktur kontrola nad dynamiką wygrzewania jest bardzo trudna w przypadku szybkich procesów, z kolei możliwa w przypadków powolnych eksperymentów. Wynika to z naturalnej granicy, jaką stanowi szybkość podgrzewania w tempie wynikającym z zagrzania tygla w nagrzanym piecu. Odrzucono drogę wstępnego podgrzewania układu tygiel-wsad-podłoże ze względu na relatywnie niskie temperatury reakcji tworzenia tlenków węgla przy jednoczesnym szybkim grzaniu początkowym (najwięcej czasu zajmuje dogrzanie w ostatnim etapie). Wytwarzanie „podbicia temperatury” pieca (otoczenia) wydaje się dobrym pomysłem, lecz wymaga dokładnego skorelowania temperatur oraz czasu ich utrzymywania, aby było w pełni ilościowo zoptymalizowane. Ostatecznie możliwe jest znaczne skrócenie czasu nagrzewania, nawet o 3 min, co oznacza około 35% (porównując wygrzewanie B2 i B3). Porównując próbki $a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}1025\text{-}975\text{-}15$ (B2) i $a\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{-}1050\text{-}975\text{-}15$ (B3) widać, że wpływ podgrzewania ma bardzo znaczący wpływ na rezultat, co można powiązać z „intensywnością” zachodzenia procesu. Szybsze pogrzenie oznacza, że większa część wsadu weźmie udział w reakcjach naraz (wsadu „nie zdąży ubyc”). Ponadto krótszy jest czas zachodzenia reakcji w niższych temperaturach niż docelowa, co rzutuje na inną ilość składników do dalszych reakcji.

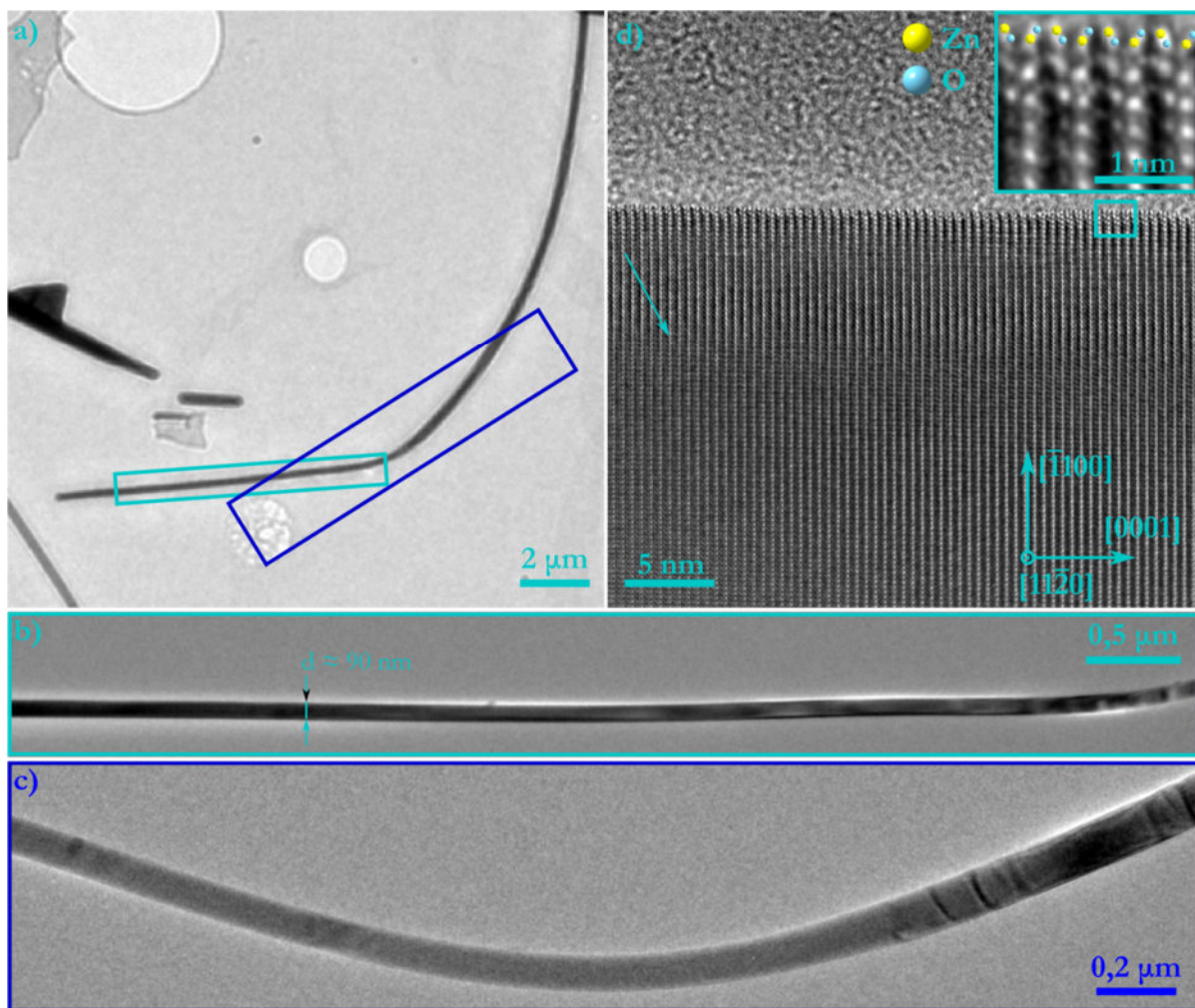
5.5 Charakterystyka strukturalna ND ZnO

Badania ND ZnO wykonano na próbkach otrzymanych w warunkach wybranych jako optymalne: na szafirze a i m, 0,65 g masy wsady, w temperaturze 975 °C przez 15 min.

Przeprowadzono charakterystykę strukturalną ND ZnO w oparciu przede wszystkim o badania technikami TEM, ale także z pomocą technik uzupełniających: CL, PL, μ -PL oraz XRD.

5.5.1 TEM

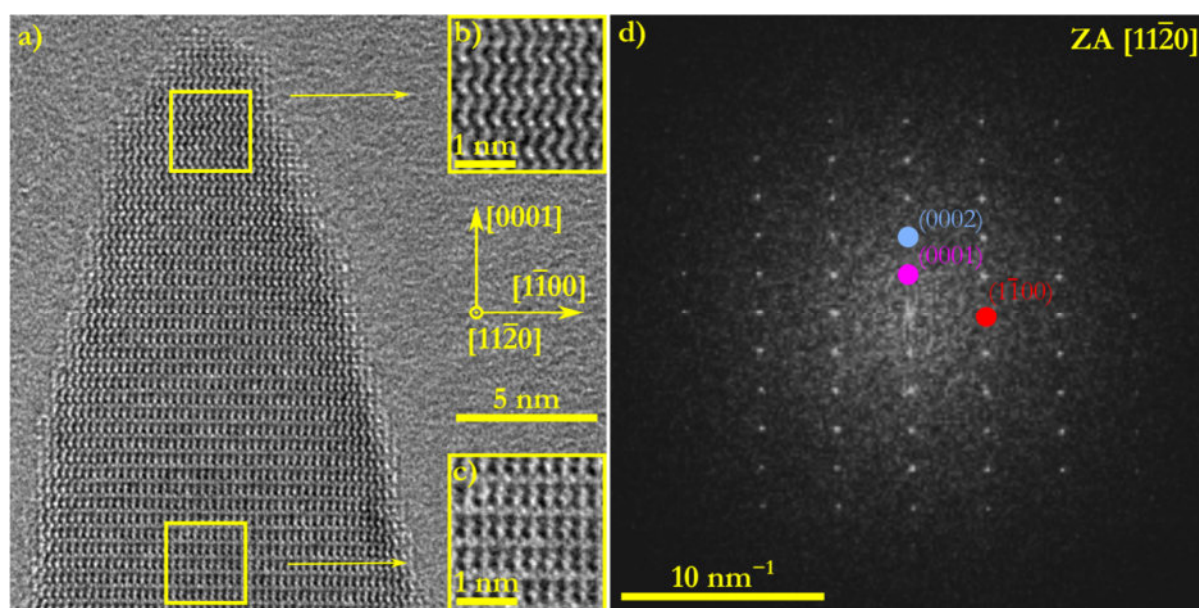
Podstawową użytą techniką do charakteryzacji ND ZnO jest elektronowa mikroskopia transmisyjna. Przy użyciu tego narzędzia możliwa była weryfikacja jakości obiektów, w tym obserwacja ewentualnych niedoskonałości sieci krystalicznej w postaci defektów czy błędów ułożenia.



Rys. 5.23 Obrazy TEM nanodruta ZnO: a) w małym, b)–c) pośrednich oraz d) największym powiększeniu.

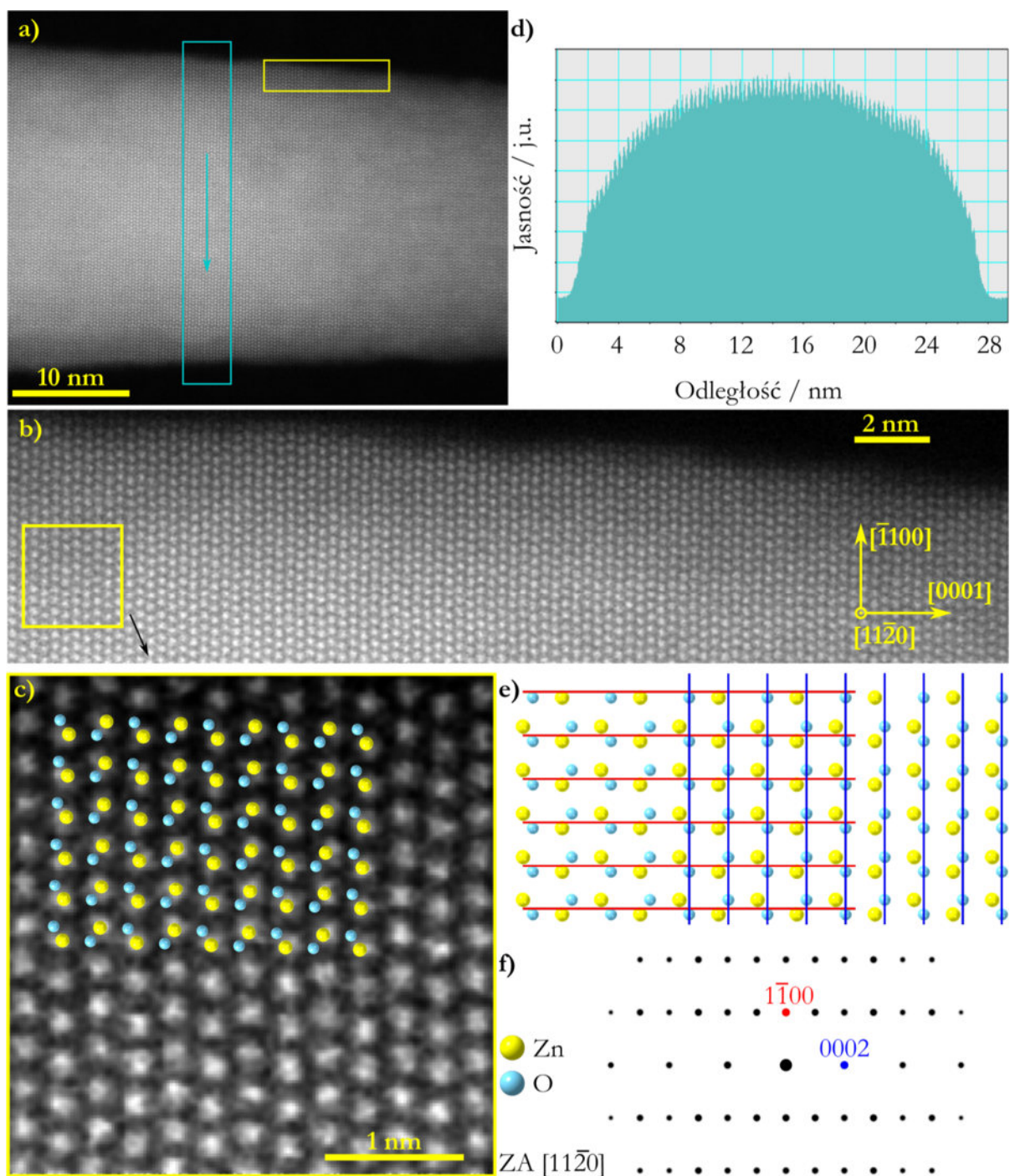
Na Rys. 5.23 widoczny jest przykładowy ND ZnO, który jest przedstawiony na obrazie mikroskopowym TEM, w znaczeniu obrazu interferencyjnego powstałego w wyniku rozproszenia wiązki pierwotnej na preparacie i utworzonego zarówno z ugiętych i nieugiętych wiązek. Obraz wykonany w najmniejszym powiększeniu (Rys. 5.23 a)) pokazuje fragment miedzianej siatki z naniesioną warstwą dziurawego amorficznego węgla, wygięty ND oraz okruchy struktur ZnO. Owe szczątki tlenku cynku powstały w wyniku wytwarzania preparatu: siatka zostaje umieszczona na podłożu z ND tak, aby obiekty przyczepiły się do węglowego filmu. Siatka zostaje umieszczona za pomocą pęsety na podłożu z ND, stroną błonki węglowej do podłoża, następnie zostaje ona przeciągnięta po powierzchni próbki. Warto zauważyć, że błonka węglowa ma dużą przyczepność, a ND ZnO zostają „chwycone” przez nią. Powiększone obszary wybranego ND zostały zobrazowane na Rys. 5.23 b) (turkusowy) i Rys. 5.23 c) (granatowy). Na Rys. 5.23 b) zmierzono, że średnica obiektu wynosi około 90 nm. Ponadto, widoczna jest biała poświata wokół ND, która jest związana z rozogniskowaniem, co jest typowe dla niewielkich jak na badania TEM powiększeń. Związane jest to z faktem, że całość obrazowanego fragmentu obiektu ma na tyle dużą grubość, że nie jest możliwe ustawienie go w całości w ognisku. Po prawej stronie Rys. 5.23 b) oraz na Rys. 5.23 c), w miejscu zakrzywienia ND zaobserwować można odkształcenia struktury objawiające się jako zmiana kontrastu na zdjęciu w miejscach bardziej i mniej naprzężonych (ciemne pręgi). Warto zaznaczyć, że odkształcenia nie implikują błędów ułożenia w strukturze. Obserwacja ta potwierdza wysoką elastyczność i odporność na czynniki mechaniczne wyhodowanych ND ZnO. Rys. 5.23 d) przedstawia ND w obszarze turkusowym w trybie HR-TEM. Wyznaczono kierunki

krystalograficzne: oś pasa jako $[1\bar{1}20]$ oraz wzrost w kierunku $[0001]$. Jak zaznaczono w przeglądzie metodologii, tryb obrazowania TEM, w tym HR-TEM, charakteryzuje się tym, że otrzymuje się wypadkowy obraz interferencyjny, odzwierciedlający period sieci krystalicznej. Tylko dla ultracienkich preparatów minima (czarne punkty) i maksima (białe punkty) kontrastu odpowiadają położeniom atomów w sieci, jak w przypadku samego brzegu ND. Krawędź ND została powiększona w ramce na Rys. 5.23 d), gdzie widoczne są położenia atomów jako jasne punkty, na które naniesiono wygenerowany fragment kryształu ZnO w osi pasa jak na zdjęciu. Na omawianym Rys. 5.23 d) można również zaobserwować pas o ciemniejszym kontraście, który zaznaczono strzałką. Jest to zjawisko *pendellösung*, polegające na modulacji intensywności wiązki prześwietlającej kryształ, co silnie zależy od grubości kryształu i jest efektem dynamicznym¹⁷³. Warto wyjaśnić, że ujęcie dynamiczne, w przeciwieństwie do kinetycznego, uwzględnia interferencję fali padającej oraz fal wielokrotnie uginanych na atomach kryształu, a także absorpcję (na atomy kryształu padają fale o różnej amplitudzie).



Rys. 5.24 a) Obraz HR-TEM ND ZnO z powiększonymi obszarami b) bardzo cienkiego obszaru czubka ND oraz c) nieco grubszego fragmentu. Panel d) przedstawia FFT ND z oznaczonymi refleksami od płaszczyzn (0002) i $(1\bar{1}00)$. Zaznaczony refleks (0001) jest wynikiem operacji matematycznych transformaty Fouriera, nie zaś rzeczywistym refleksem.

Innym przykładem bardzo cienkiego ND o zaostrowym czubku, powstałym w skutek gwałtownego chłodzenia – wysuwania tygła, a co za tym idzie, zmniejszenia intensywności procesu, jest ten przedstawiony na obrazie HR-TEM (Rys. 5.24). W tym przypadku również brak jest widocznych niedoskonałości sieciowych, zarówno na obrazie HR-TEM Rys. 5.24 a)-c), jak i 2D FFT Rys. 5.24 d). Przybliżone obszary na panelach b) i c) różnią się, co wynika z innej grubości preparatu w tych obszarach, a co za tym idzie, innej wypadkowej interferencji wiązki (efekt dynamiczny)¹⁷⁴. Na podstawie 2D FFT (Rys. 5.24 d)) wyznaczono oś pasa: $[1\bar{1}20]$ oraz kierunki krystalograficzne: $[0001]$ wzdłuż ND (kierunek wzrostu) oraz $[1\bar{1}00]$ w bok ND. Ze względu na fakt, że FFT jest operacją *stricte* matematyczną przeprowadzoną na obrazie intensywności, co do zasady odnosi się do przestrzeni odwrotnej kryształu, lecz jej dokładnie nie odzwierciedla. Z tego powodu możliwe jest obserwowanie tzw. zabronionych refleksów, dla wurcytowego ZnO: $(000l)$, gdzie $l=2n\pm 1$, $n=0, 1, 2, 3\dots$

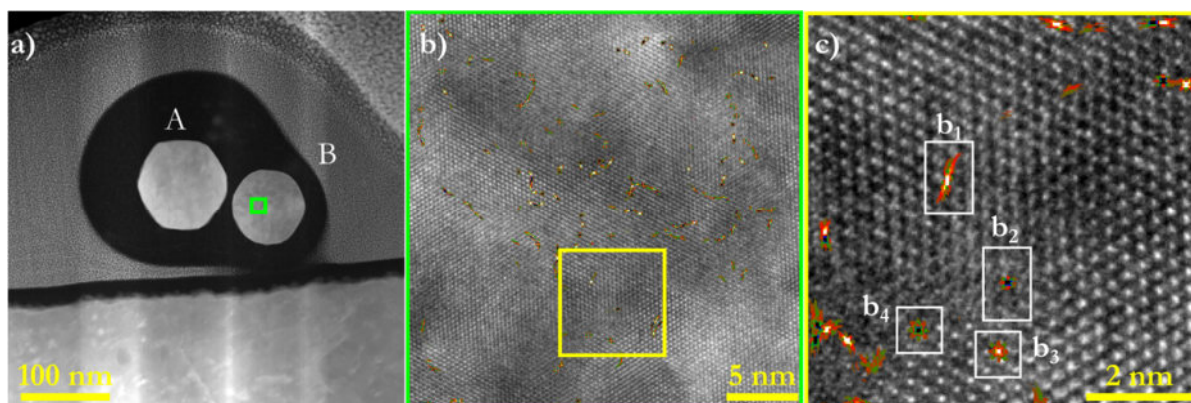


Rys. 5.25 ND ZnO na obrazie STEM w a) małym, b) pośrednim i c) największym powiększeniu, wraz z nałożoną wygenerowaną strukturą tlenku cynku. d) Profil jakości w poprzek ND, wzdłuż prostokąta z panelu a). e) Model atomowy kryształu tlenku cynku z zaznaczonymi płaszczyznami $(1\bar{1}00)$ (czerwone) oraz (0002) (niebieskie). f) teoretyczny obraz dyfrakcyjny odpowiadający strukturze e) oraz refleks od płaszczyzn $(1\bar{1}00)$ (czerwony) i (0002) (niebieski).

Na Rys. 5.25 a) zamieszczono obraz STEM ND ZnO o wolnozmienniej średnicy około 30 nm, którego powiększenia obszarów w żółtych ramkach widoczne są na Rys. 5.25 b) i Rys. 5.25 c). Obrazowanie zostało wykonane przy długości kamery 73 cm (średnica wewnętrzna HAADF 80 mrad, zewnętrzna 197 mrad), co odpowiada dominacji kontrastu masowego. Masa atomowa tlenu wynosi około 16 u, zaś cynku 65 u, dlatego wyłącznie atomy cynku są widoczne. W poprzek ND wykonano profil jasności w funkcji odległości (Rys. 5.25 d)), zgodnie z turkusową ramką na panelu a). Otrzymany kształt przypomina profil ND widoczny od krawędzi ścian, przy

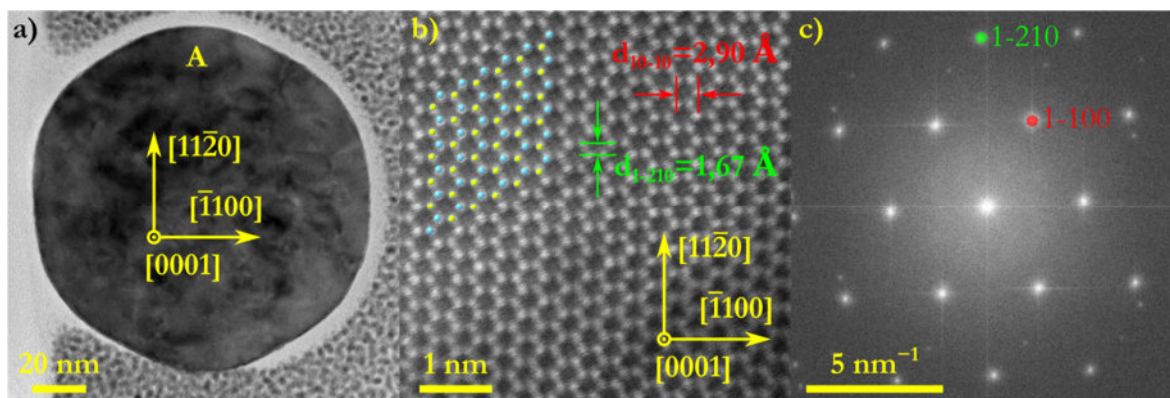
czym brzegi profilu są niemal idealnie strome, co sugeruje sześciokątną symetrię ND bez „ostrych” wierzchołków. Z kolei regularne wychylenia o niewielkiej amplitudzie wynikają z widocznej na zdjęciu struktury atomowej i jej periodyczności. Ponadto, wyznaczono kierunki krystalograficzne obrazowanego obiektu (Rys. 5.25 b)), z których wynika, że oś pasa to $[11\bar{2}0]$, a ND rósł w kierunku $[0001]$. Na największym zaprezentowanym powiększeniu (Rys. 5.25 c)) naniesiono wygenerowaną strukturę ZnO, zorientowaną zgodnie z kierunkami na panelu b). Teoretyczna struktura ZnO w widoczna w kierunku $[11\bar{2}0]$ została również przedstawiona na Rys. 5.25 e). Czerwonym kolorem zaznaczono płaszczyzny $(1\bar{1}00)$, zaś niebieskim (0002) . Na Rys. 5.25 f) zamieszczono teoretyczny obraz dyfrakcyjny odpowiadający strukturze widocznej na Rys. 5.25 e), gdzie zaznaczono refleksy $(1\bar{1}00)$ (czerwony) i (0002) (niebieski).

ND ZnO zostały scharakteryzowane również w oparciu o przekrój poprzeczny wykonany techniką FIB. Na lameli widoczne są dwa przekroje ND oznaczone jako ND A i B (Rys. 5.26 a)). Z uwagi na pocienianie preparatu jonami galu, możliwe są lokalne uszkodzenia struktury kryształu, co zostało przedstawione w oparciu o technikę GPA, po czym wyznaczono tensor gęstości dyslokacji. Artefakty – dyslokacje radiacyjne naniesiono na obrazy HR-TEM w mniejszym (Rys. 5.26 b)) i większym (Rys. 5.26 c)) powiększeniu. Dla przykładowych artefaktów obliczono wektory Burgersa wynoszące $\vec{b}_1 = 9,71 \text{ nm}$, $\vec{b}_2 = -9,71 \text{ nm}$, $\vec{b}_3 = 5,21 \text{ nm}$ i $\vec{b}_4 = -5,21 \text{ nm}$, z czego można wywnioskować, że są to widoczne dwie pary początku i końca dyslokacji śrubowej wchodzącej w głąb materiału. Defekty radiacyjne i lokalne fluktuacje grubości powstały w wyniku trawienia jonowego zogniskowaną wiązką galu, nie zaobserwowano defektów na niepocienionych ND.



Rys. 5.26 a) Obraz STEM dwóch przekrojów ND (oznaczonych A i B), zalanych żywicą epoksydową (czarny obszar) oraz zabezpieczonych platyną elektronową i jonową. b) i c) powiększone obszary ND B z zaznaczonymi dyslokacjami z zaznaczonymi wektorami Burgersa (HRTEM).

Jak wynika z Rys. 5.26 a) ND A ma w przybliżeniu sześciokątną symetrię, zaś B jest niemal okrągły. Na Rys. 5.27 określono kierunki krystalograficzne ND A korzystając z obrazu STEM z panelu b) oraz FFT z panelu c). Zauważono, że ściany nanoobektu są typu m. Ponadto, na obrazie STEM naniesiono strukturę ZnO w orientacji odpowiadającej zdjęciu. Długość kamery wynosiła 73 cm (średnica wewnętrzna HAADF 80 mrad, zewnętrzna 197 mrad), co odpowiada dominacji kontrastu masowego. W tym przypadku widoczne są także kolumny atomowe zakończone tlenem (w przeciwieństwie do Rys. 5.25), ponieważ „pod” każdym lekkim atomem tlenu następnym w kierunku $[0001]$ jest cięższy atom cynku i odwrotnie, „pod” atomem cynku znajduje się atom tlenu. Na obrazie 2D FFT zidentyfikowano refleksy $(1\bar{2}10)$ i $(1\bar{1}00)$ zaznaczone kolejno kolorem zielonym i czerwonym, którym odpowiadające płaszczyzny zaznaczono z odległościami międzypłaszczyznowymi również na obrazie STEM prezentującym przestrzeń rzeczywistą kryształu: $d_{1\bar{2}10} = 2,90 \text{ \AA}$, $d_{1\bar{1}00} = 1,67 \text{ \AA}$.

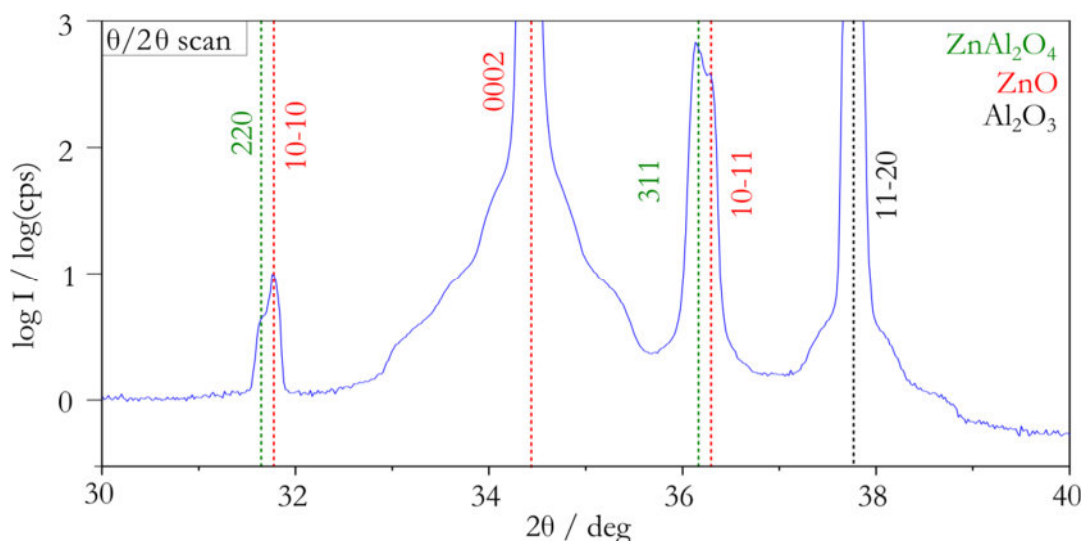


Rys. 5.27 ND oznaczony jako 2 ze wskazanymi kierunkami krystalograficznymi w a) małym i c) dużym powiększeniu. Obiekt ma sześciokątną symetrię i ściany typu m.

5.5.2 Badania XRD, CL, PL

5.5.2.1 Dyfraktometria rentgenowska (XRD)

Pomiary XRD pozwalają na wyznaczenie orientacji krystalograficznej, wartości parametrów sieciowych oraz obecności mikronaprzeżeń ND ZnO zbiorczo.

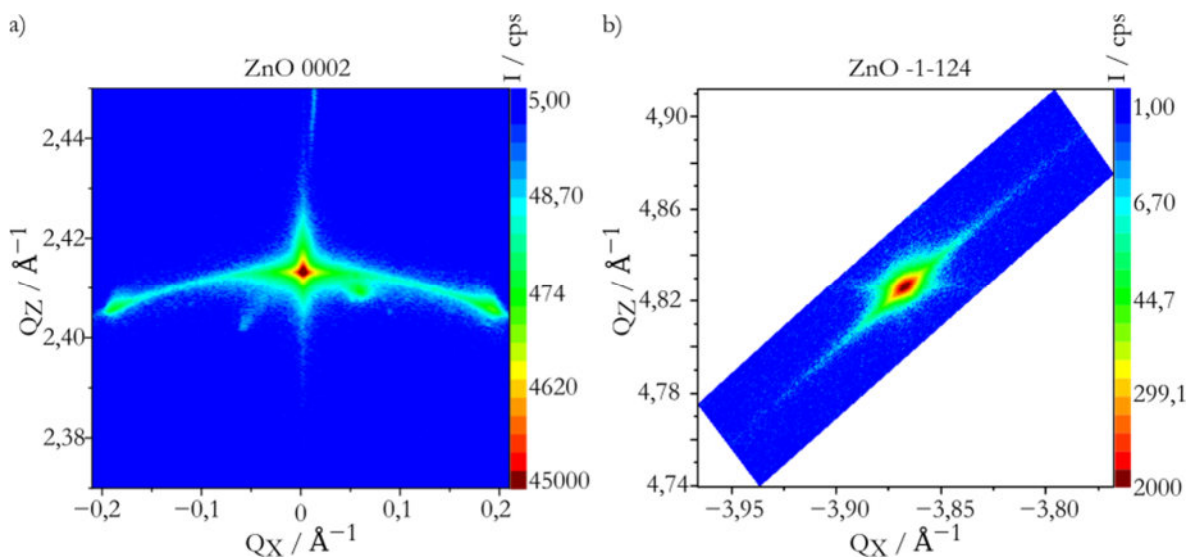


Rys. 5.28 Skan $\theta/2\theta$ ND ZnO na szafirze ($11\bar{2}0$) w zakresie $30 - 40^\circ$ (opracowano na podstawie artykułu¹⁶⁵).

Skan $\theta/2\theta$ ND ZnO na szafirze ($11\bar{2}0$), wykonany w zakresie kątowym $30 - 40^\circ$ wskazuje na wysoką jakość krystalograficzną ND zorientowanych w kierunku $[0001]$ (Rys. 5.28). Na podstawie skanu możliwe było również potwierdzenie orientacji szafiru – podłoża jako ($11\bar{2}0$) oraz cienkiej warstwy spinelu $ZnAl_2O_4$ – bufora. Dodatkowy sygnał pochodzący od płaszczyzn ZnO ($10\bar{1}0$) i ZnO ($10\bar{1}1$) w kolejno $31,77^\circ$ i $36,28^\circ$ pochodzi od pochylonych ND, przy czym sygnał ten ma niewielką intensywność, co z kolei świadczy o tym, że pochodzi od małej ilości nie pionowych obiektów ZnO . Ze względu na wysoką elastyczność ND ZnO , nieintencjonalne mechaniczne zakrzywienie części ND podczas manipulowania próbką jest bardzo prawdopodobne, szczególnie podczas procedury montowania próbki w dyfraktometrze rentgenowskim.

Wysokorozdzielcze mapy XRD (HRXRD) reprezentujące przestrzeń odwrotną badanych ND przedstawiają bardziej szczegółowe pomiary w obrębie wybranych pików ZnO . Na Rys. 5.29 a)

przedstawiono mapę HRXRD z widocznym symetrycznym refleksem od płaszczyzn (0002) ZnO, na podstawie której możliwe jest wyznaczenie stałej sieci c badanych ND, zaś korzystając z mapy na Rys. 5.29 b) przedstawiającego otoczenie asymetrycznego refleksu $(\bar{1}124)$ stałej sieci a .



Rys. 5.29 Wysokorozdzielcze mapy przestrzeni odwrotnej ND ZnO na podłożu szafirowym szafirze ($\bar{1}1\bar{2}0$) dla a) symetrycznego refleksu ZnO (0002) i b) antysymetrycznego refleksu ZnO ($\bar{1}124$) (opracowano na podstawie artykułu¹⁶⁵).

Stałe sieciowe można wyznaczyć korzystając z prawa Wulfa-Braggów (równanie 4.51) oraz zależności prawdziwej dla układu heksagonalnego, jakim jest ZnO:

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad 5.7$$

gdzie: h, k, l – wskaźniki Millera (w reprezentacji trzywskaźnikowej); a, c – stałe sieciowe; $d_{(hkl)}$ – odległości międzypłaszczyznowe.

Dla przypadku mapy z Rys. 5.29 a), $h=0, k=0, l=2$, dlatego pierwsza część sumy we wzorze 5.7 wynosi zero, z prawa Wulfa-Braggów znane jest d_{002} , stąd wyznaczono c . Analogicznie oraz korzystając z wyznaczonej stałej c , wyliczono stałą a . Wyniki zebrano w Tab. 5.8.

Wartość kąta pochylenia ND jest wyznaczana z refleksu 0002 w oparciu o charakterystyczną krzywą odbicia (ang. *rocking curve*) jako połowa szerokości połówkowej (FWHM). Nachylenie ND ustalono na $\pm 0,04605^\circ$, co stanowi wynik znacznie lepszy, niż raportowane ND ZnO hodowane np. na podłożu krzemowym ($\pm 0,16^\circ$)¹⁷⁵ lub ND GaN na podłożu szafirowym otrzymywane techniką MBE wspomaganego plazmowo ($\pm 2-3^\circ$)^{176,177}. Rozmycie pików ($\bar{1}124$) jest niewielkie, co świadczy o wysokiej jakości preparatu. Korzystając z terminologii Morama i Vickersa (równania 5.8 i 5.9) obliczono mikronapężenia w kierunku równoległym do osi a (ϵ_{xx}) oraz do osi c (ϵ_{zz}) w ND ZnO (Tab. 5.8):

$$\epsilon_{xx} = \frac{\Delta a}{a} = \frac{a_L - a_R}{a_R} \quad 5.8$$

$$\epsilon_{zz} = \frac{\Delta c}{c} = \frac{c_L - c_R}{c_R} \quad 5.9$$

gdzie: a_L, c_L – zmierzone stałe sieciowe; a_R, c_R – stałe sieciowe swobodnego, w pełni zrelaksowanego ZnO.

ND są nieznacznie ściskane w kierunku osi a ($\epsilon_{zz} < 0$) oraz rozciągane w kierunku osi c ($\epsilon_{xx} > 0$). Prawdopodobnie szczątkowe naprężenie pochodzi z odchylenia ND podczas montażu próbki. Podane wartości są zgodne z danymi literaturowymi dla ND ZnO^{178–180} i GaN^{181,182}.

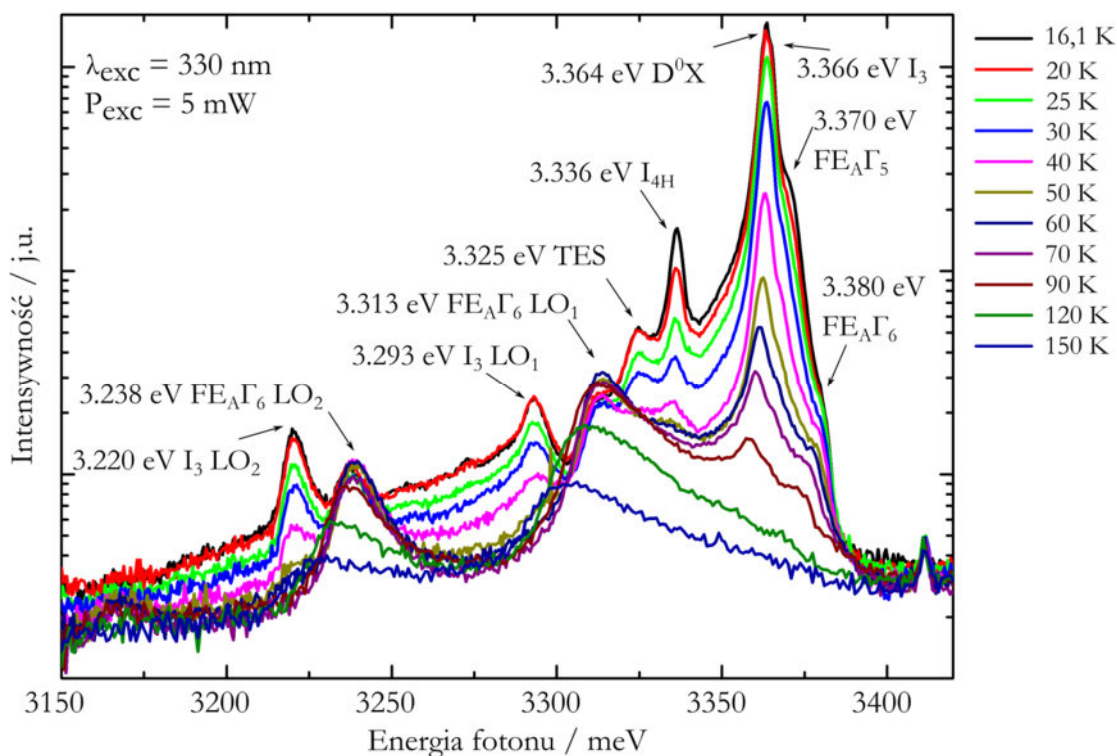
Refleks	2θ	Stale sieci	Mikronaprężenie
0002	34,4179°	$c_L = 5,2080 \text{ \AA}$ $c_R = 5,2100 \text{ \AA}$	$\epsilon_{xx} = 3,1 \cdot 10^{-4}$
$\overline{1124}$	98,6015°	$a_L = 3,2501 \text{ \AA}$ $a_R = 3,2491 \text{ \AA}$	$\epsilon_{zz} = -3,8 \cdot 10^{-4}$

Tab. 5.8 Kąt 2θ , stałe sieci: obliczone (a_L, c_L) i podane dla struktury zrelaksowanej (a_R, c_R) oraz mikronaprężenia wzdłuż osi c (ϵ_{xx}) i a (ϵ_{zz}). Podane są wyznaczone lub dotyczą refleksu 0002 lub $\overline{1124}$.

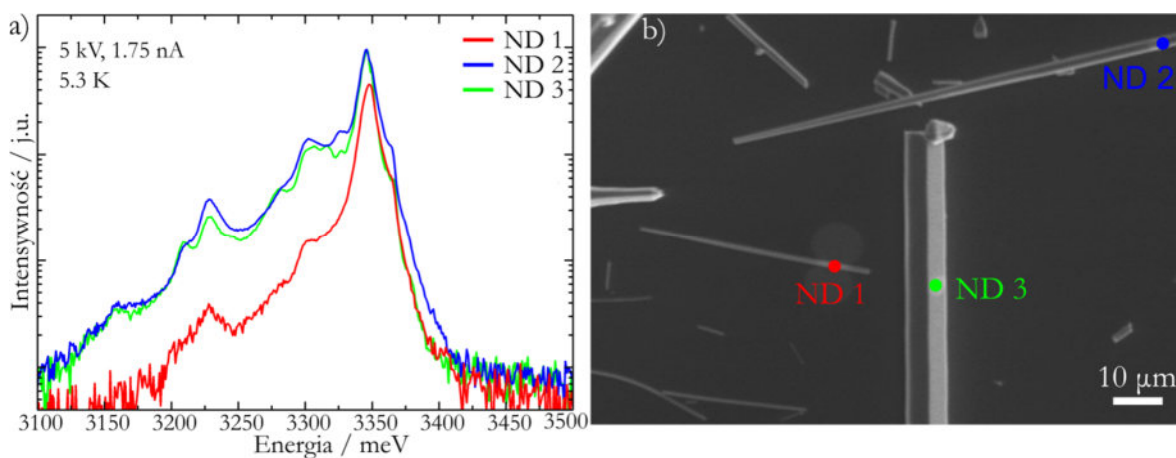
5.5.2.2 Badania optyczne (μ -PL, PL, CL)

Wyniki pomiarów PL skupisk ND ZnO na podłożu szafirowym w temperaturach z przedziału 16,1–150 K zostały przedstawione na Rys. 5.30. Dla temperatur poniżej 40 K widma są zdominowane przez kilka pików z zakresu 3,22 – 3,38 eV, których identyfikację oparto na literaturze^{183–187}. Najbardziej intensywna linia emisyjna (FWHM=6±1 meV) pochodzi z rekombinacji donor – związany ekscyton (BE, ang. *bound exciton*): D⁰X w 3,364 eV, owa emisja maleje aż do 90 K, po czym zanika w wyższych temperaturach. Ponadto, obserwowane jest przesunięcie energii D⁰X w stronę dłuższych fal, co odzwierciedla zmniejszenie przerwy energetycznej wraz ze wzrostem temperatury. Warto podkreślić obecność pików wysokoenergetycznych I₃ (FWHM=6±1 meV; linie ekscytonu związanego na zjonizowanym donorze) w 3,366 eV, FE_AΓ₅ w 3,370 eV oraz FE_AΓ₆ przy 3,380 eV (linie swobodnych ekscytonów, oznaczenia Γ odnoszą się do rozszczepionego poziomu walencyjnego na podpasma w ZnO). Wymienione piki mają niewielką intensywność i nachodzą na pik o dwa rzędy wielkości intensywniejszej przemiany D⁰X w najniższych temperaturach, jednak stają się bardziej wyraźne w wyższych temperaturach, w miarę jak przejście D⁰X osłabia się. W zakresie niższych energii (3,336 eV) widoczny jest pik I_{4H}, który ma pochodzenie w rekombinacji związanego ekscytonu z donorem wodorowym. Linia D⁰X jest zreplikowana ze znacznie niższą intensywnością w 3,325 eV co jest powiązane z przejściem TES (ang. *two elektron satellite*), pojawiającym się w wyniku przejścia promienistego pozostawiającego donor w wzbudzonym stanie³⁰. W niższych energiach, wszystkie przejścia są powtórzeniami fononowymi LO wcześniej omawianych przejść (aż do powtórzeń drugiego rzędu). Różnica energetyczna powtórzeń fononowych i BE jest stała i wynosi 72 meV, przy czym linie powtórzeń LO mają znacznie mniejszą intensywność. Obecność do drugiego rzędu powtórzeń fononowych LO oraz niskie wartości FWHM pików świadczą o dobrej jakości krystalograficznej badanych ND ZnO.

Na Rys. 5.31 a) przedstawiono spektra CL zebrane w temperaturze 5,3 K z pojedynczych ND ZnO oraz odpowiadający obraz SEM na Rys. 5.31 b), co pozwala na odniesienie właściwości luminescencyjnych do morfologii w nanoskali. Zauważono, że wyniki pomiarów CL i PL dobrze się korelują, w tym dominująca w spektrum jest emisja D⁰X i opisane powyżej zjawiska optyczne w niższych energiach. Zauważalne jest, że wszystkie trzy obiekty wykazują bardzo zbliżoną emisję, niezależnie od średnicy, która wynosi kolejno 170 nm, 440 nm i 1,7 μm odpowiednio dla ND1, ND2 i ND3.

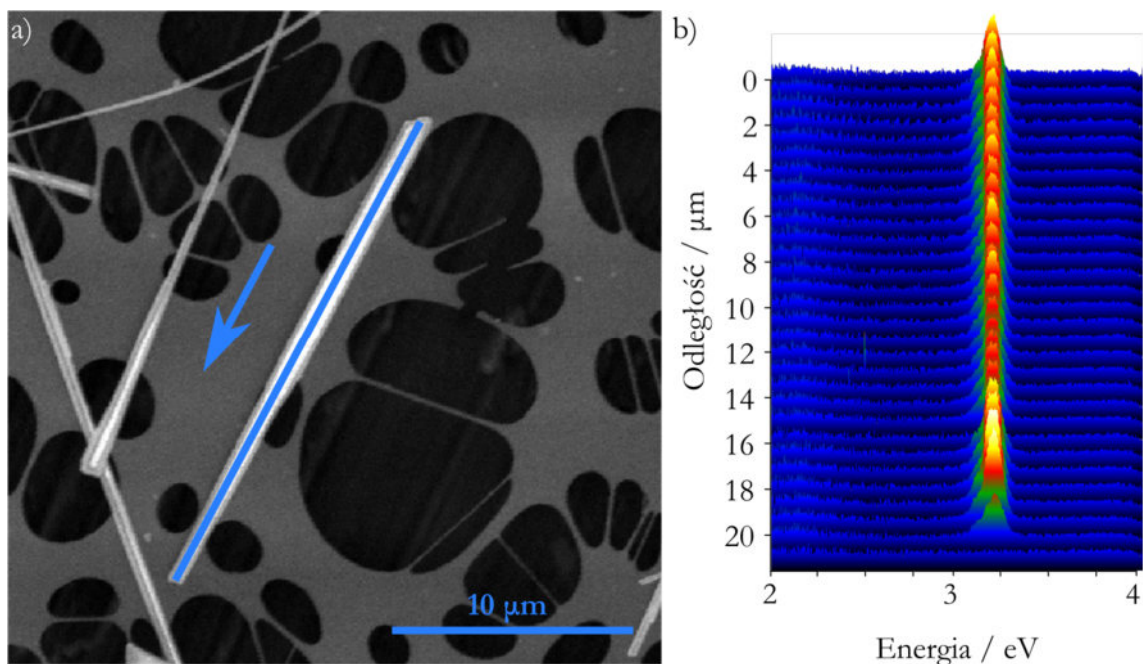


Rys. 5.30 Zmiana spektrum PL w funkcji temperatury dla skupiska ND ZnO (opracowano na podstawie artykułu¹⁶⁵).



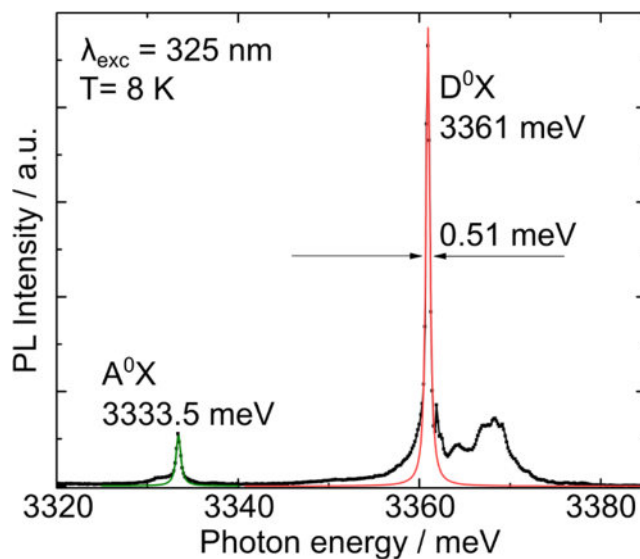
Rys. 5.31 a) Spektre CL z pojedynczych ND ZnO oraz b) obraz SEM przedstawiający charakteryzowane obiekty (opracowano na podstawie artykułu¹⁶⁵).

Bardziej dogłębne badania, skany CL zebrane w temperaturze 5 K przedstawiono na Rys. 5.32: panel a) przedstawia charakteryzowany ND umieszczony na siatce miedzianej powleczonej błoną węglową, przy czym strzałka wskazuje kierunek skanu. Z kolei wynik pomiaru umieszczono na Rys. 5.32 b). Wzbudzenie wiązką elektronową punkt po punkcie odbywało się wzdłuż osi ND. Wynik jest typowym spodziewanym dla wysokiej jakości kryształu ZnO, co w odróżnieniu od punktowego spektrum, jest widoczne wzdłuż całego ND.



Rys. 5.32 a) Obraz SEM pojedynczego ND ZnO i b) zebrany wzdłuż jego osi liniowy skan CL (opracowano na podstawie artykułu¹⁶⁵).

Bardzo dobrą jakość otrzymanych ND ZnO potwierdzono także badaniami μ -PL pojedynczego nanoobjektu. Widma otrzymane w 8K są zdominowane przez rozdzielone ekscytony związane z centrami donorowymi i akceptorowymi przy 3,333 i 3,361 eV, odpowiednio, z szerokością połówkową wynoszącą $(0,63 \pm 0,04)$ meV i $(0,51 \pm 0,04)$ meV (Rys. 5.33). Zaobserwowanie wąskiego piku D⁰X dowodzi niskiego zanieczyszczenia i brakiem defektów w materiale, co ma przełożenie na wysoką jakość strukturalną i optyczną.



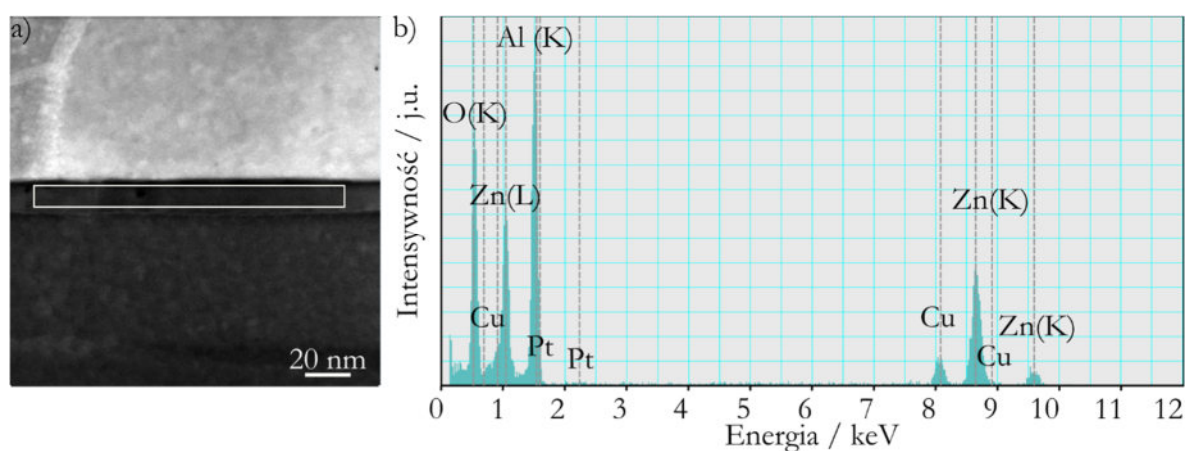
Rys. 5.33 Niskotemperaturowe (8 K) spektrum μ -PL z pojedynczego ND ZnO. Linia zielona: dopasowanie krzywą Lorentza przejścia akceptorowego A⁰X i czerwoną: donorowego D⁰X o szerokościach widmowych kolejno: 0,63 i 0,51 meV (opracowano na podstawie artykułu¹⁶⁵).

5.6 Spinel $ZnAl_2O_4$

Przy użyciu techniki FIB wykonano przekroje wzdłużne ND ZnO. Podczas obrazowania interfejsu z podłożem zauważono obecność cienkiego bufora pomiędzy wyrastającym ND a szafirem. W dalszej części paragrafu przeanalizowano warstwę w przypadku podłoża szafirowego typu a oraz m, ponieważ na podstawie analizy morfologicznej uznano je za najbardziej obiecujące pod kątem dalszych zastosowań w pracy.

5.6.1 Skład chemiczny warstwy spinelu

W pierwszej kolejności oszacowano skład pierwiastkowy badanej warstwy z wykorzystaniem techniki EDX. W tym celu posłużono się pomiarem wykonanym na próbce na podłożu typu m. Na Rys. 5.34 a) zamieszczono obraz STEM, przy czym zaznaczony białym prostokątem region odpowiada obszarowi 60-cio sekundowej kolekcji widma z panelu b).



Rys. 5.34 Pomiar EDX warstwy między szafirem a ZnO: obraz STEM z zaznaczonym miejscem akwizycji oraz b) otrzymane widmo.

Zidentyfikowano następujące pierwiastki: tlen, cynk, glin, miedź oraz platynę, przy czym dwa ostatnie pochodzą kolejne od siatki oraz preparatyki FIB. Wynik sugeruje, że poszukiwana warstwa jest zbudowana z cynku, tlenu oraz glinu. Korzystając z programu TIA oszacowano stechiometrię szukanego związku chemicznego w oparciu o widmo oraz porównano ją ze strukturą spinelu $ZnAl_2O_4$ (Tab. 5.9). Do kwantyfikacji użyto następujących linii pierwiastków: Zn(L), Al(K) i O(K). Największa niezgodność dotyczy tlenu (2,7%), co w przypadku pomiarów EDX można uznać za wynik w granicy błędów, przy czym to zagadnienie przedstawiono bardziej szczegółowo w rozdziale 7.1. Ponadto, należy mieć na uwadze, że wynik jest dodatkowo zaburzony przez obecność wszystkich trzech omawianych pierwiastków w pobliżu warstwy: podłożu i podstawie ND ZnO. Zauważono, że związkiem pasującym do analizy chemicznej jest spinel $ZnAl_2O_4$, na który zwrócono szczególną uwagę podczas identyfikacji strukturalnej.

Pierwiastek	Teoretyczna zawartość pierwiastka [% at.]	Zmierzona zawartość pierwiastka [% at.]
Cynk	$1/7 \approx 14,3 \%$	12,9%
Glin	$2/7 \approx 28,6 \%$	27,3%
Tlen	$4/7 \approx 57,1 \%$	59,8%

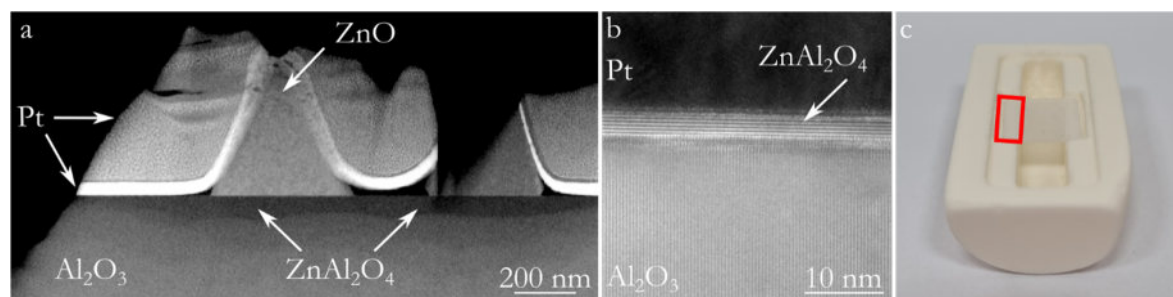
Tab. 5.9 Zestawienie zmierzonej techniką EDX zawartości pierwiastków wchodzących w skład warstwy z ilością w oparciu o stechiometrię $ZnAl_2O_4$ (w % atomowych).

5.6.2 Warstwa na podłożu α - Al_2O_3

Podrozdział bazuje na artykule¹⁸⁸. Przyjęto dwie możliwe drogi powstawania warstwy spinelu:

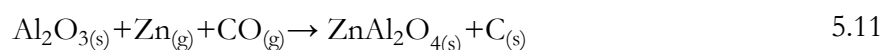
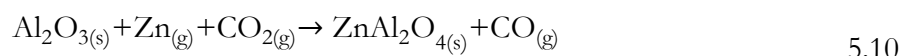
1. Najpierw tlenek cynku krystalizuje na podłożu szafirowym, następnie zachodzą reakcje typu ciało stałe-ciało stałe, w wyniku czego powstaje warstwa pośrednia: ZnAl_2O_4 .
2. Początkowo na podłożu szafirowym powstaje spinel jako produkt reakcji ciało stałe-gaz, następnie na powierzchni spinelu odbywa się wzrost tlenku cynku.

Rys. 5.35 przedstawia przekrój przez szafirowe podłoże, warstwę spinelu oraz ND ZnO zabezpieczone platyną. Zmieszczony na panelu a) obraz STEM jest wykonany w kontraście dominująco masowym, do jego powstania użyto krótkiej kamery o długości 73 mm, dzięki czemu rozróżnialne są poszczególne kryształy. Widoczny w małym powiększeniu obszar zawiera gładką powierzchnię spinelu od strony ND ZnO oraz nierówną granicę ZnAl_2O_4 i Al_2O_3 , co jest silną przesłanką, że wzrost spinelu odbywał się w głąb podłoża. Kolejnym argumentem przemawiającym za wzrostem spinelu według schematu 2 jest obserwacja warstwy ZnAl_2O_4 (Rys. 5.35 b) na preparacie wyciętym z obszaru podłoża opierającym się na tyglu (czerwona ramka na Rys. 5.35 c). Podczas każdego procesu karbotermalnego obszar zawierający kryształy ZnO był obecny wyłącznie poza fragmentem szafiru opartym o wyżłobienia w ścianie tygla. Obecność spinelu w tym miejscu przy jednoczesnym braku jakichkolwiek form ZnO na powierzchni można łatwo wyjaśnić. Gazy niezbędne do reakcji z szafirem, czego produktem jest spinel, mogą dotrzeć między podłoże a ścianę łódki, jednocześnie wzrost nie w głąb podłoża nie wymaga dodatkowej przestrzeni na powstający materiał. Ponadto, opierając się na doświadczeniach związanych z optymalizacją wzrostu ND ZnO, wiadomo, że odpowiednio wysokie ciśnienie gazów CO/CO_2 jest kluczowe do ich wytworzenia, a w obszarze opartym o tygiel dostęp do gazów jest utrudniony. W związku z tym wydaje się zasadnym przyjęcie wniosku, że na fragmencie podłoża, który w trakcie procesu karbotermalnego jest oparty o tygiel nie krystalizują struktury ZnO. Podsumowując powyższe rozumowanie, przedstawiono argumenty popierające, że w pierwszej kolejności na podłożu szafirowym powstaje spinel jako produkt reakcji ciało stałe-gaz, po czym na powierzchni spinelu odbywa się wzrost kryształów tlenku cynku.



Rys. 5.35a) przekrój przez szafir, spinel i ND ZnO zabezpieczone platyną; b) obszar interfejsu warstwy spinelu na podłożu szafirowym z zabezpieczeniem platynowym wycięty z części próbki opartej o ścianę tygla (miejsce wycięcia – czerwona ramka na panelu c) (opracowano na podstawie artykułu¹⁸⁸).

Odwołując się do podrozdziału 5.2, w którym nie rozważano roli podłoża, w szczególności do Rys. 5.4 c), wiadomo, że w trakcie zmodyfikowanego procesu karbotermalnego w przestrzeni tygla znajdują się następujące gazy: $\text{Zn}_{(g)}$, $\text{CO}_{(g)}$ i $\text{CO}_{2(g)}$. Przewidywane są następujące (równania 5.10, 5.11) możliwe reakcje prowadzące do powstania spinelu „kosztem” szafiru:

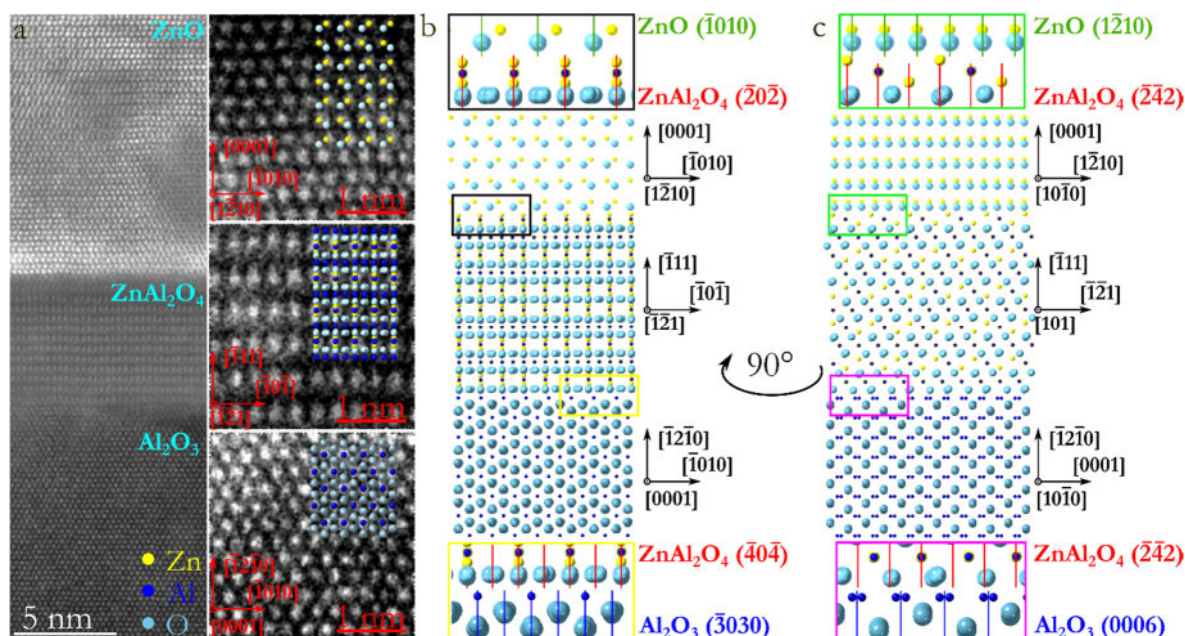


Zaproponowane reakcje zachodzą do pewnego poziomu wysycenia, kiedy szafir znajduje się w zbyt dużej odległości od substratów reakcji, będąc przykrytym warstwą powstałego spinelu cynkowego – następuje etap wzrostu ND ZnO, zgodnie z reakcjami przedstawionymi w podrozdziale 5.2, na powierzchni spinelu.

Reprezentatywny obraz przedstawiający badane struktury zamieszczono na Rys. 5.36 a), na podstawie którego określono orientacje każdej z nich. Określono następujące relacje epitaksjalne podwójnego interfejsu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ wzdłuż dwóch osi:

- $[0001]/[\bar{1}\bar{2}1]/[1\bar{2}10]$ (Rys. 5.36 b);
- $[10\bar{1}0]/[101]/[10\bar{1}0]$ (Rys. 5.36 c).

Wygenerowane w programie Crystal Maker struktury naniesiono na odpowiadające im powiększone krysztály widoczne na obrazie STEM. Na tej podstawie zaproponowano model strukturalny, przy czym na panelu b) został on przedstawiony projekcji odpowiadającej obrazowi a), zaś część c) Rys. 5.36 po obrocie krysztalów o 90° w lewo. W ramach zaznaczono powiększone obszary obu granic struktur: do styku Al_2O_3 z ZnAl_2O_4 odnoszą się prostokąty żółty (projekcja b) i różowy (projekcja c), zaś do granicy ZnAl_2O_4 i ZnO ramka czarna (perspektywa b) i zielona (perspektywa c). Dla każdego z czterech powiększeń wyznaczono płaszczyzny wzdłuż interfejsu obu rozważanych materiałów, ich podpisy znajdują się obok ramek. Propozycja przedstawionego modelu interfejsu została oparta na dwóch założeniach: orientacje krysztalów wynikają z obserwacji mikroskopowych i dopasowania do obrazu STEM, z kolei terminacja poszczególnych warstw struktur wynika z zachowania równowagi elektrostatycznej interfejsu: na warstwie kationowej umieszczono warstwę anionową i na odwrót. Dodatkowo, analizując obraz STEM (Rys. 5.36 a), na którym w obszarze ZnAl_2O_4 widoczne jasne punkty odpowiadają najczęściej obecnych atomów cynku, dostrzeżono, że na granicy z ZnO spinel zakończony jest atomem cynku. Informacja ta znalazła również odzwierciedlenie w zaproponowanym modelu struktury.



Rys. 5.36 a) Obraz STEM podwójnego interfejsu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$; b) zaproponowany odpowiadający obrazowi a) model struktur oraz c) model widoczny po obrocie o 90° (opracowano na podstawie artykułu¹⁸⁸).

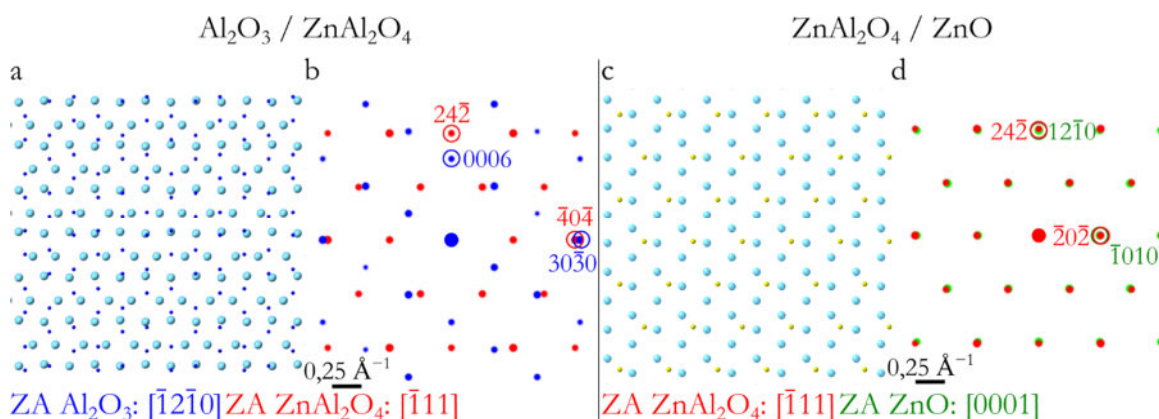
W oparciu o ustalenia dotyczące wzajemnych relacji krystalograficznych na dwóch granicach materiałów w dwóch projekcjach przygotowano tabelę zawierającą informacje na temat wzajemnych niedopasowań sieciowych f (Tab. 5.10). Parametr niedopasowania strukturalnego f zdefiniowano jako (str. wzr.* – struktura wzrastana; 5.12):

$$f = \frac{d_{\text{podłoże}} - d_{\text{str. wzr.}^*}}{d_{\text{podłoże}}} \cdot 100\% \quad 5.12$$

Projekcja z panelu b		Projekcja z panelu c	
$d_{1010}^{\text{ZnO}} = 2,90205 \text{ \AA}$	$f_b^{\text{ZnO-ZnAl}_2\text{O}_4} = -1,48270\%$	$d_{1210}^{\text{ZnO}} = 1,67550 \text{ \AA}$	$f_c^{\text{ZnO-ZnAl}_2\text{O}_4} = -1,48272\%$
$d_{202}^{\text{ZnAl}_2\text{O}_4} = 2,85965 \text{ \AA}$		$d_{242}^{\text{ZnAl}_2\text{O}_4} = 1,65102 \text{ \AA}$	
$d_{404}^{\text{ZnAl}_2\text{O}_4} = 1,42982 \text{ \AA}$	$f_b^{\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3} = -4,01868\%$	$d_{242}^{\text{ZnAl}_2\text{O}_4} = 1,65102 \text{ \AA}$	$f_c^{\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3} = 23,7579\%$
$d_{3030}^{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,37458 \text{ \AA}$		$d_{0006}^{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,16578 \text{ \AA}$	

Tab. 5.10 Niedopasowania sieciowe na dwóch interfejsach: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ i $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ w dwóch projekcjach widocznych na Rys. 5.36 a) i b).

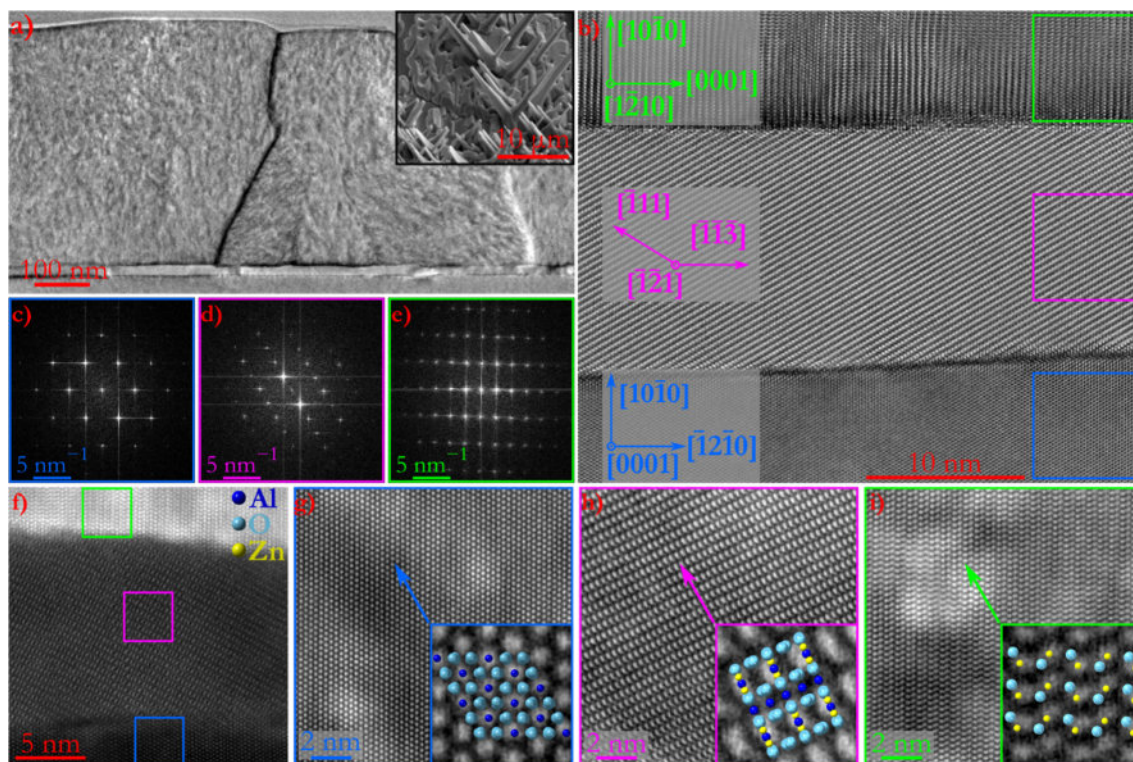
Wykonano również wizualizację trzech interfejsów w widoku z góry (Rys. 5.37), przy czym, dla przejrzystości, widoczne są wyłącznie atomy płaszczyzn znajdujących bezpośrednio na granicy interfejsów odpowiednich kryształów: a) Al_2O_3 (kationy glinu) – ZnAl_2O_4 (aniony tlenu) i c) ZnAl_2O_4 (kationy cynku) – ZnO (aniony tlenowe) oraz odpowiadające im teoretyczne obrazy dyfrakcyjne, kolejno b) i d). Widoczne jest dobre dopasowanie struktury spinelu do ZnO (panele a i b), co czyni ZnAl_2O_4 odpowiednim podłożem do wzrostu pionowych ND ZnO , zwłaszcza w porównaniu do a- Al_2O_3 .



Rys. 5.37 Model warstw interfejsów widzianych „z góry” względem Rys. 5.36: a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ i b) odpowiadająca teoretyczna dyfrakcja oraz c) interfejs $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, d) również z teoretycznym obrazem dyfrakcyjnym.

5.6.3 Warstwa na podłożu m- Al_2O_3

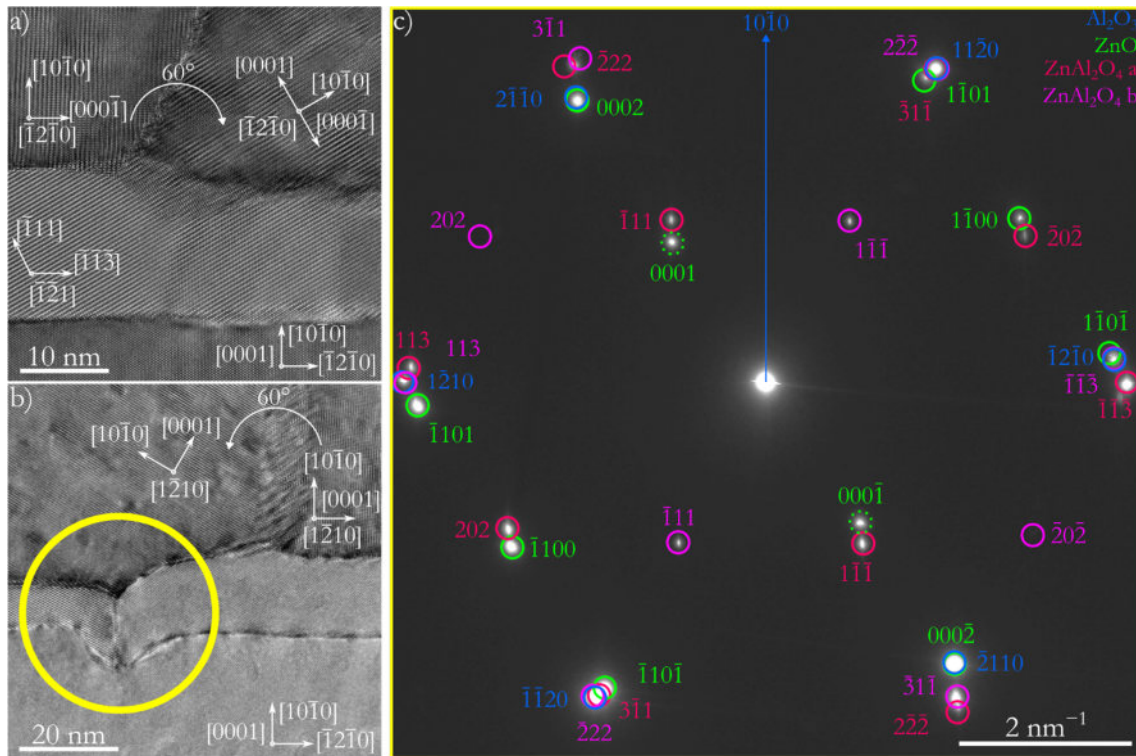
Analogicznie do przypadku próbek wykonanych z użyciem jako podłoża szafiru typu a, przeprowadzono badania przekroju ND ZnO wykryzalizowanych na szafirze m, jednak w tym przypadku zwrócono szczególną uwagę na aspekt związany z relacjami epitaksjalnymi pomiędzy ZnO , spinelem i szafirem. Na Rys. 5.38 a) przedstawiono w małym powiększeniu fragment preparatu z widocznym podłożem, około 15 nanometrową warstwą buforową oraz ziarnami ZnO (załążkami wzrostu ND). Na podstawie obrazu SEM zamieszczonego w czarnej ramce można wywnioskować, że z widocznym na preparacie TEM ziaren ZnO wyrastają nachylone ND ZnO . Z kolei z analizy morfologii próbek (podrozdział 5.4) wiadomo, że użycie podłoża szafirowego typu m implikuje globalny porządek w postaci nachylonych ND, co świadczy o tym, że globalnie występuje porządek zorientowania owych ziaren. Kształt i widoczne miejsca „zrastania” tworów ZnO sugerują ich wyspowy wzrost. Na podstawie obrazu HR-TEM (Rys. 5.38 b)) badanych struktur obliczono 2D FFT z zaznaczonych ramkami fragmentów, które odpowiadają kolejno: szafirowi (panel c), kolor niebieski), warstwie buforowej (d), różowa ramka) oraz ZnO (e), zielony). Na ich podstawie potwierdzono, że badana struktura warstwy odpowiada ZnAl_2O_4 w biegunie $[\bar{1}21]$. Dopasowano kierunki krystalograficzne poszczególnych materiałów.



Rys. 5.38 Warstwa spinelu ZnAl_2O_4 pomiędzy podłożem szafirowym typu m, a ziarnami ZnO . a) Obraz TEM wykonany w małym powiększeniu z widocznymi zrosniętymi ziarnami ZnO o rozmiarach rzędu setek nanometrów, zaś w czarnej ramce widoczny jest obraz SEM obszaru z ziarnami ZnO , z których wyrastają ND. b) Obraz HR-TEM podwójnego interfejsu $m\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ z kierunkami krystalograficznymi, których FFT widoczne są kolejno na panelach c), d) i e). Obraz STEM podwójnego interfejsu (f) przybliżono na częściach g) (Al_2O_3), h) (ZnAl_2O_4) oraz i) (ZnO).

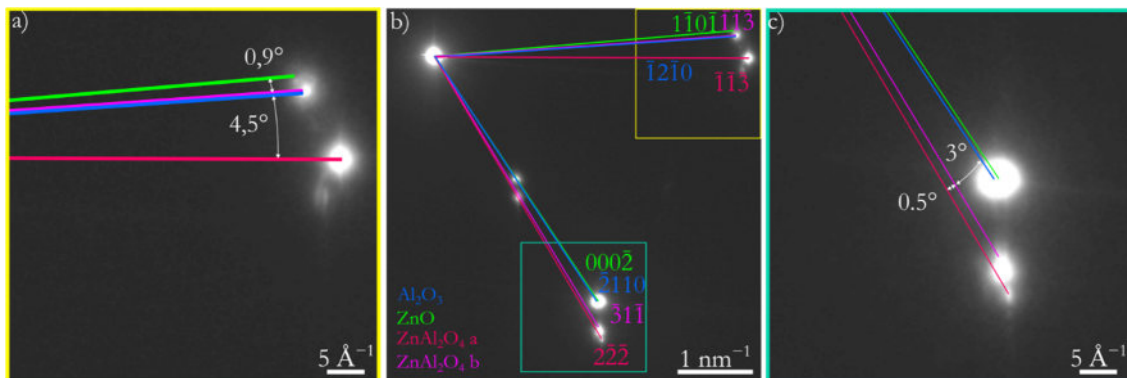
Obrazy STEM badanych materiałów w małym (f) i w dużych powiększeniach (g – szafir; h – ZnAl_2O_4 ; i – ZnO) wykonano przy długości kamery wynoszącej 230 mm, czyli w kontraście masowo-dyfrakcyjnym, co jest powodem, dla którego najlżejsze atomy tlenu są niewidoczne na panelach f)–i). W przypadku Al_2O_3 (g) jasne punkty odpowiadają pozycjom glinu, podłużne kształty na panelu h) reprezentują znajdujące się blisko siebie w obserwowanej projekcji dwa atomy cynku i jeden glinu, zaś lżejsze od cynku atomy tlenu i glinu w pozostałych pozycjach są niewidoczne. Analogicznie, na obrazie ZnO (i) jasne punkty reprezentują cynk. Na obrazy STEM w dużych powiększeniach naniesiono odpowiednie struktury wygenerowane w programie Crystal Maker. Zbadane ziarno ZnO posiada kierunek $[0001]$, będący kierunkiem wzrostu ND, w kierunku równoległym do podłoża. W takim przypadku ND nie wyrasta z ziarna ZnO .

Zwrócono uwagę na wzajemną orientację ziaren ZnO , a także zauważono obszary złączeń dużych (rzędu setek nanometrów długości) obszarów spinelu. Rys. 5.39 a) przedstawia obszar złączenia dwu ziaren ZnO na jednej ciągłej warstwie spinelu. Ustalono, że obie struktury tlenku cynku widoczne są wzdłuż kierunku $[\bar{1}2\bar{1}0]$, jednak ich osie $[0001]$ obrócone są w płaszczyźnie $(\bar{1}2\bar{1}0)$ o 60° . Z kolei złączenia dwóch rodzajów ziaren widoczne są na panelu b) Rys. 5.39, gdzie ponownie ziarna tlenku cynku są obrócone o 60° w płaszczyźnie $(\bar{1}2\bar{1}0)$. Należy w tym miejscu nadmienić, że kierunki $[\bar{1}2\bar{1}0]$ i $[1\bar{2}10]$ są równoważne, jednak zdecydowano się na przyjęcie takiego punktu odniesienia na obu panelach a) i b), aby kierunek $[0001]$ skierowany był „od podłoża”, co jest zgodne z nomenklaturą wzrostu ND na owych ziarnach w kierunku $[0001]$.



Rys. 5.39 a) Obraz HRTEM złączenia ziaren ZnO na jednym ziarnie spinelu, b) złączenie ziaren ZnO oraz ZnAl₂O₄. c) Obraz dyfrakcyjny z obszaru szafiru, dwóch ziaren spinelu i jednego ziarna ZnO (żółty okrąg).

Ponadto, obserwowane jest *Moiré* wynikające z faktu, że płaszczyzna zrostu ziaren nie jest równoległa do wiązki elektronowej, więc widoczne jest nałożenie dwóch obróconych struktur, tworzące wzór. Warto zauważyć, że interfejsy ziaren ZnO i wysp spinelu są oddalone o ok 30 nm. Celem zbadania ziaren spinelu wykonano obraz dyfrakcyjny z obszaru próbki ograniczonego przesłoną selekcyjną do fragmentu obejmującego szafir, dwa ziarna spinelu oraz jedno ziarno ZnO (Rys. 5.39 c)). Widoczne refleksy przypisano do odpowiednich struktur i oznaczono kolorami: ZnO – zielonym, Al₂O₃ – niebieskim, ZnAl₂O₄, ziarno „a” – fioletowym, ZnAl₂O₄, ziarno „b” – malinowym. Wyznaczono kąt między kierunkami $[\bar{1}11]$ ziaren „a” i „b” spinelu jako 121°, stanowiąc swoje niemal lustrzane odbicie względem osi równoległej do kierunku $[10\bar{1}0]$ szafiru. Kierunek $[\bar{1}11]$ ziarna „a” niemal pokrywa się z kierunkiem $[0001]$ ziarna ZnO (kąt pomiędzy tymi kierunkami zmierzono jako 3°). Taki sam obrót dotyczy kierunków $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ i $[202]_{\text{ZnAl}_2\text{O}_4}^a$, co odpowiada teoretycznym strukturom: $\angle [\bar{1}100], [0001]_{\text{ZnO}} = 90^\circ$ i $\angle [202], [\bar{1}11]_{\text{ZnAl}_2\text{O}_4} = 90^\circ$. Korzystając z Rys. 5.40 można dokładniej przyjrzeć się wzajemnym położeniom refleksów znajdujących się blisko siebie.



Rys. 5.40 Przybliżenia fragmentu obrazu dyfrakcyjnego z Rys. 5.39 c) oraz zmierzone kąty między refleksami.

Przyjmując w analizie za punkt odniesienia zbiór refleksów przybliżonych na panelu a) można zauważyć, że rozrzut między refleksami wynosi niecałe 6°. Kąty w obrębie jednej struktury nie mogą ulegać deformacji (przy braku astygmatyzmu dyfrakcji, który tu został skorygowany), w przeciwieństwie do nierównomiernej intensywności poszczególnych refleksów (wynika to z nieznacznych, rzędu ułamków stopnia, dezorientacji, pochodzącej np. od pofalowania preparatu). Z kolei nieznaczne zmiany odległości refleksu od środka dyfrakcji pochodzą od naprężeń materiału, czyli nieznacznej zmiany stałej sieciowej. Wychodząc z tych założeń, przeanalizowano ich wzajemne położenie w oparciu o kąty między odpowiadającymi dla danej struktury refleksami z grupy zaznaczonej żółtą ramką na Rys. 5.40 b) (powiększenie – Rys. 5.40 a) oraz miętową ramką (powiększona na panelu c). Wyniki zebrano w Tab. 5.11, gdzie widoczna jest bardzo dobra zgodność.

Kąt między normalnymi do płaszczyzn (hkl) / (hkl)	W teoretycznej strukturze	Zmierzony na obrazie
ZnO: $\angle(\bar{1}\bar{1}0\bar{1}), (000\bar{2})$	60,9561°	60,9°
ZnAl ₂ O ₄ (ziarno „b”): $\angle(\bar{1}1\bar{3}), (\bar{3}1\bar{1})$	62,9643°	62,9°
ZnAl ₂ O ₄ (ziarno „a”): $\angle(\bar{1}1\bar{3}), (2\bar{2}\bar{2})$	58,5178°	58,6°
Al ₂ O ₃ : $\angle(\bar{1}\bar{2}10), (\bar{2}110)$	60,0000°	60,0°

Tab. 5.11 Porównanie teoretycznych i zmierzonych wartości kątów między normalnymi do płaszczyzn wskazanych na Rys. 5.40.

W związku z tym, że z bardzo dużą dokładnością udało się przypisać położenia poszczególnych refleksów, można przeanalizować ich wzajemne położenia między strukturami. Poczyniono następujące obserwacje:

- Z uwagi na różnice w kątach między refleksami poszczególnych struktur nie jest możliwe idealne dopasowanie (bez obrotów);
- Płaszczyzny $(\bar{1}\bar{2}10)$ szafiru i $(\bar{1}1\bar{3})$ ziarna „b” spinelu idealnie sobie odpowiadają (Rys. 5.40a);
- Obrót płaszczyzn $(\bar{1}\bar{1}0\bar{1})$ ZnO względem zarówno płaszczyzn $(\bar{1}\bar{2}10)$ szafiru i $(\bar{1}1\bar{3})$ ziarna „b” ZnAl₂O₄ wynosi jedynie ok 1° (Rys. 5.40 a);
- Płaszczyzny $(\bar{1}1\bar{3})$ ziarna „a” spinelu są najbardziej niedopasowane i obrócone względem płaszczyzn $(\bar{1}\bar{2}10)$ szafiru o ok. 4,5° i ok 5,4° względem płaszczyzn $(\bar{1}\bar{1}0\bar{1})$ ZnO (Rys. 5.40a);
- Płaszczyzny $(000\bar{2})$ ZnO i $(\bar{2}110)$ szafiru są doskonale dopasowane (Rys. 5.40 c);
- Obrót między płaszczyznami $(2\bar{2}\bar{2})$ i $(\bar{3}1\bar{1})$ dwóch ziaren spinelu wynosi jedynie ok 0,5° i są one obrócone względem $(000\bar{2})$ ZnO i $(\bar{2}110)$ szafiru kolejno o 3,5° i 3°.
- Różnice odległości międzypłaszczyznowych w obrębie rozważanych grup refleksów nie przekraczają 0,1 Å.

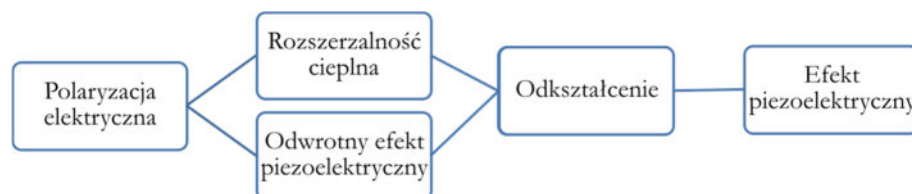
Można uznać, że oba występujące ustawienia spinelu stanowią dobre podłoże dla ZnO przy jednoczesnym dopasowaniu do szafiru. W świetle powyższych obserwacji morfologia próbek na szafirze m zdaje się być uzasadniona. Odwołując się do morfologii próbek na podłożu szafirowym, gdzie widoczne są w przeważającej części nachylone pod kątem ok. 30° względem płaszczyzny podłoża ND ZnO, rosnące do siebie równoległe oraz posiadające dwa zwroty. Opis taki dokładnie oddaje sytuację wzrostu ziarna ZnO na ziarnie „a”, gdzie kierunek $[0001]$, czyli kierunek wzrostu ND, jest odchylony pod kątem +30° od płaszczyzny m szafiru. Jednocześnie, wzrost ZnO w analogiczny, lecz lustrzany sposób na ziarnie „b” odpowiadałby wzrostowi ND obróconemu o –30°. Biorąc pod uwagę tak samo dobre dopasowanie obu ziaren spinelu do szafiru oba przypadki powinny być równoważne, co potwierdzają obrazy SEM (podrozdział 5.4).

5.7 Wnioski z rozdziału

- Możliwe było otrzymanie ND ZnO o bardzo wysokiej jakości strukturalnej z użyciem zmodyfikowanej techniki karbotermalnej, która polega na przeprowadzeniu sekwencji reakcji chemicznych opartych o redukcję stałego tlenku cynku, a w drugim etapie utlenianie par cynku mieszaną gazów CO/CO₂. Stanowi to zasadniczą różnicę w stosunku do klasycznego procesu karbotermalnego, w którym ma miejsce utlenianie par cynku tlenem cząsteczkowym.
- W oparciu o teoretyczne obliczenia reakcji chemicznych, a także kontrolę morfologii techniką obrazowania SEM możliwe było zoptymalizowanie procesu wzrostu ND ZnO.
- Wytworzone ND rosną w kierunku [0001] w strukturze wurcytu, są bezdefektowe oraz wysoce plastyczne. Zaobserwowano negatywny wpływ preparatyki FIB na ZnO poprzez wytwarzanie pętli dyslokacyjnych. Badania metodami XRD, CL oraz PL potwierdziły dodatkowo (poza badaniami TEM) bardzo wysoką jakość wytwarzanych ND.
- Zaobserwowano obecność kilkunanometrowej warstwy występującej między podłożem szafirowym m-Al₂O₃ oraz a-Al₂O₃ a ND ZnO zidentyfikowanej jako ZnAl₂O₄. W początkowej fazie zmodyfikowanego procesu karbotermalnego na podłożu szafirowym powstaje spinel jako produkt reakcji ciało stałe-gaz, następnie na powierzchni spinelu odbywa się wzrost tlenku cynku.
- W obu analizowanych przypadkach podłoży szafirowych: m-Al₂O₃ oraz a-Al₂O₃ obecność spinelu pozytywnie wpływa na dopasowanie sieciowe ND z podłożem, co jest istotne dla jakości hodowanych ND. W przypadku próbki m-Al₂O₃, warstwa spinelu ma bardziej ziarnistą strukturę, niż na a-Al₂O₃ i składała się z ziaren obróconych względem siebie o 60°.
- Zbadano warstwę w kontekście jej znaczenia jako bufora wzrostu, zarówno w przypadku podłoża a-Al₂O₃, jak i m-Al₂O₃, co odpowiada morfologii kolejno pionowych i nachylonych ND ZnO. Powiązano morfologię pochyłonych ND (na m-Al₂O₃) z relacjami epitaksjalnymi spinelu, ukazując równowagę obu kierunków wzrostu ND na równie dobrze dopasowanych ziarnach spinelu obróconych względem siebie o 60°.

6. Eksperyment in-situ TEM z ND ZnO

Eksperymenty przedstawione w niniejszym rozdziale dotyczą zagadnienia piezoelektryczności ND ZnO. Schemat badań *in-situ* TEM skontaktowanego ND na chipie MEMS został zilustrowany na Rys. 6.1. Pod wpływem przyłożenia napięcia elektrycznego do ND zachodzą dwa zjawiska: odwrotny efekt piezoelektryczny oraz rozszerzalność cieplna (spowodowana przepływem prądu przez ND). Powodują one odkształcenie badanego obiektu, co z kolei może lokalnie wywoływać efekt piezoelektryczny.

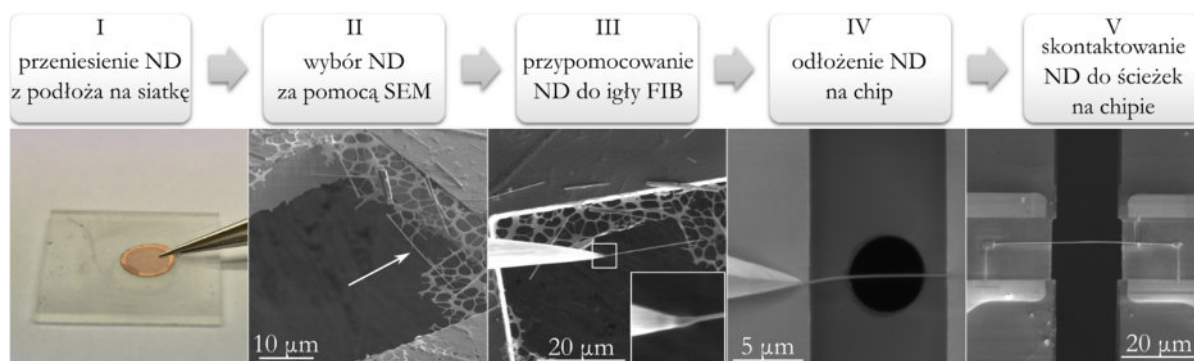


Rys. 6.1 Schemat ideowy eksperymentów *in-situ* TEM z wykorzystaniem ND ZnO.

Zbadanie piezoelektryczności ND ZnO było przeprowadzone dwoma technikami TEM. Najpierw poprzez analizę stosu obrazów dyfrakcyjnych zebranych z obszaru mapy w trybie skaningowym (dyfrakcja 4D STEM; zbadanie odkształcenia pod wpływem napięcia). Drugą techniką była holografia *off-axis* pozwalająca na obserwację efektu piezoelektrycznego i identyfikację przyczyny odkształcenia go powodującego. Obserwacje te zostały skonfrontowane z modelem FEM.

6.1 Przygotowanie preparatu do badań z użyciem chipów MEMS

Na potrzeby eksperymentu *in-situ* opracowano metodologię preparatyki z wykorzystaniem techniki FIB.



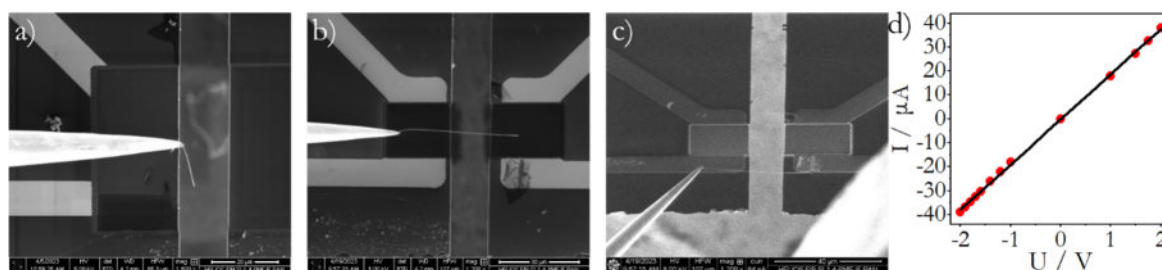
Rys. 6.2 Schemat metodologii preparatyki ND do eksperymentu *in-situ*. W dolnym rzędzie zamieszczono zdjęcie (po lewej) oraz obrazy SEM z poszczególnych etapów przygotowania.

Poszczególne etapy preparatyki zostały zilustrowane na Rys. 6.2:

- I. Przeniesienie ND ZnO z podłoża (*as-grown*) na miedzianą siatkę TEM typu *lacey*, która jest pokryta węglowym filmem o dużych otworach tworzących sieć przypominającą pajęczynę. Siatka jest przeciągana za pomocą pęsety po powierzchni podłoża z ND, co powoduje mechaniczne oderwanie ND z podłoża i przeczepienie ich do błonki węglowej.
- II. Wraz ze zdobytym doświadczeniem spostrzeżono, że dany ND powinien posiadać określone cechy, aby szansa na udany transfer na chip była jak największa. Co najmniej jeden z końców ND powinien znajdować się nad otworem w węglowym filmie, co

pozwała na uniknięcie przymocowania igły Omniprobe do siatki. Czym mniej kontaktu ND z błoną węglową, tym lepiej, ponieważ częste są przypadki, że ND zbyt mocno przywiera i nie jest możliwe oderwanie go od siatki za pomocą Omniprobe. ND nie powinien być odkształcony na siatce – zaobserwowano, że wówczas po podniesieniu z siatki taki ND najczęściej deformuje się jeszcze silniej pod własnym ciężarem i odłożenie go na chip jest bardzo trudne (przykład: Rys. 6.3 a). Ponadto, transferowany obiekt musi mieć odpowiednie wymiary: w zależności od konfiguracji eksperymentu oraz użytego chipa MEMS, jego długość powinna wynosić między paręnaście, aż do nawet dwudziestu-kilku mikrometrów, zaś średnica nie przekraczać 200 nm ze względu na wymóg jego transparentności w obrazowaniu transmisyjnym.

- III. By przymocować ND do czubka igły Omniprobe należy najpierw ustawić pozycję stolika z siatką tak, aby ND leżał poziomo do osi ruchu igły. Następnie, za pomocą mechanicznego sterowania w trzech kierunkach przestrzeni, igła jest zbliżana do końcówki ND, aż do uzyskania fizycznego kontaktu. Mocowanie realizowane jest poprzez położenie platyny lub wolframu w miejscu styku. Kolejnym etapem jest wycofanie igły wraz z ND.



Rys. 6.3 Poszczególne etapy umieszczania ND na powierzchni chipa za pomocą igły Omniprobe: a) opadający ND na igłę; b) i c) to samo położenie igły Omniprobe z zamocowanym ND względem chipa, widoczne kolejno w obrazowaniu elektronami i jonami. d) charakterystyka prądowo-napięciowa jednego z ND.

- IV. Pozycjonowanie ND na chipie MEMS polega na ponownym wprowadzeniu igły Omniprobe, tym razem z zamocowanym ND. Ten newralgiczny etap jest wymagający nie tylko ze względu na konieczną nanometryczną precyzję, ale również na fakt, że ocena wzajemnego położenia sterowanej igły i powierzchni chipa są trudne: obraz pochodzący z wiązki elektronowej pokazuje rzut „z góry”, zaś z wiązki jonowej – pod kątem 52° . Przykładowe porównanie obrazów elektronowego i jonowego jest widoczne na Rys. 6.3 kolejno na panelach b) i c). Celem etapu jest doprowadzenie do fizycznego kontaktu ND na igłę z powierzchnią chipa oraz zamocowanie swobodnego końca ND. Następnie, usuwane jest mocowanie ND do igły poprzez proces trawienia jonami galu. W efekcie, igła Omniprobe jest swobodna i może zostać wycofana z komory mikroskopu. Drugi koniec ND jest mocowany w analogiczny sposób.
- V. Kontaktowanie ND wykonano poprzez osadzanie kompozytu wolframu z użyciem GIS. Z punktu widzenia użytkownika, polega on na oznaczeniu wybranego obszaru do depozycji, określenia grubości kładzonej warstwy oraz uruchomieniu procesu.

Zarówno izolująca membrana chipa z azotku krzemu, jak i ND ZnO są kłopotliwymi materiałami w procesie preparatyki z użyciem SEM (FIB), ponieważ azotek krzemu jest bardzo dobrym izolatorem, zaś ZnO szeroko-przerwowym półprzewodnikiem. By zniwelować efekt ładowania się i umożliwić pracę, uprzednio napyłono chip i siatkę z ND węglem o grubości ok. 10 nm. Po zakończeniu preparatyki węgiel został usunięty plazmą tlenowo-argonową w 30 sekundowym procesie.

Otrzymanie charakterystyki omowej złącza metal-półprzewodnik typu n jest możliwe, jeśli praca wyjścia elektronu z metalu (różnica między poziomem Fermiego a próżni) jest mniejsza, niż powinowactwo elektronowe półprzewodnika (energia między dnem pasma przewodnictwa a

poziomem próżni). W przypadku ZnO, energie te zależą od konkretnej płaszczyzny. W przypadku płaszczyzn (0001) zakończonej jonami cynkowymi wynosi ona 3,35 eV oraz 5,05 eV – zakończonej jonami tlenu¹⁸⁹. Z kolei praca wyjścia z polikrystalicznego wolframu jest szacowana w literaturze na około 4,6 eV¹⁹⁰, zaś polikrystalicznej platyny na 5,64 eV¹⁹¹. Na podstawie przedstawionych informacji, w docelowych badaniach używano wolframowego GIS.

Sprawdzono eksperymentalnie, jakiego rodzaju złącze otrzymano przedstawioną techniką. Przykład zmierzonej w trakcie eksperymentu *in-situ* TEM charakterystyki prądowo-napięciowej zamieszczono na Rys. 6.3 d). Wykres I(V) jest typowym dla złącza omowego metal-półprzewodnik, gdzie występuje efekt grzania, co wynika z jego następujących cech:

- Charakterystyka jest silnie symetryczna względem znaku polaryzacji, co odróżnia złącze omowe od złącza Schottky’ego.
- Wykres ma charakter liniowy, co wskazuje na złącze omowe.
- Niewielkie odstępstwo od liniowości wynika z malejącej zależności oporu od temperatury, co jest typowe dla półprzewodnika.

6.2 Sprzętowa konfiguracja eksperymentu

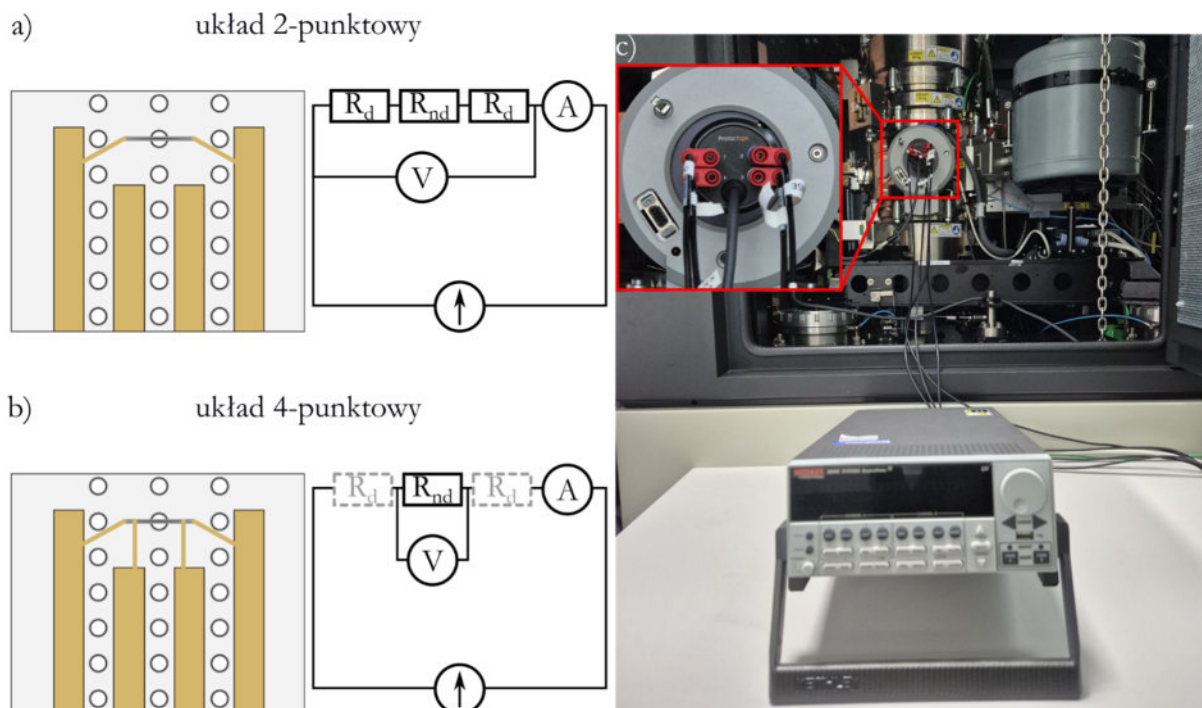
Docelowe eksperymenty były wykonane *in-situ* w mikroskopie TEM, w warunkach ultrawysokiej próżni. Chip ze skontaktowanym ND ZnO został umieszczony w dedykowanym uchwycie Protochips Fusion (Rys. 6.4 a–c), a następnie w kolumnie mikroskopu. Zewnętrzna część uchwytu Protochips posiada cztery żeńskie wyjścia typu banan (Rys. 6.4 c), które są podłączane kablami zakończonymi wyjściem BNC do jednostki pomiarowo-źródłowej (ang. *source measure unit*, SMU) Keithley 2634B.



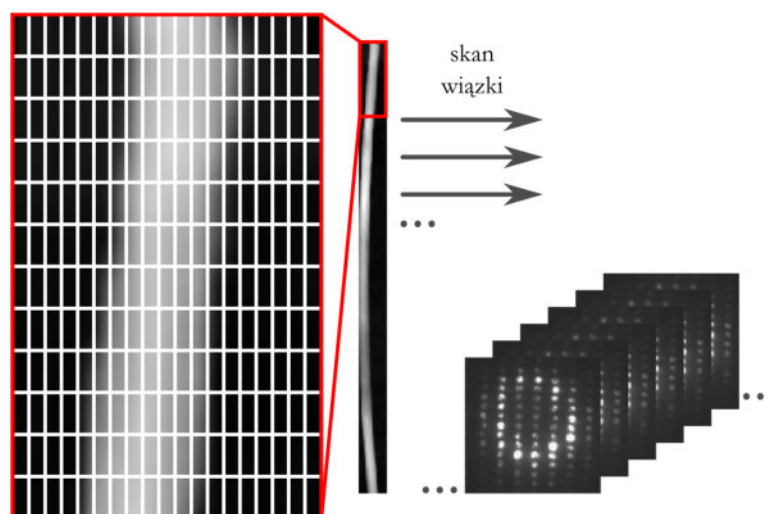
Rys. 6.4 Uchwyt Protochips Fusion do badań elektrycznych TEM: a) widok części uchwytu z próbką na chipie zamontowanym w urządzeniu; b) widok z boku uchwytu z widocznym kablem sterującym nachyleniem preparatu (β) w mikroskopie; c) koniec uchwytu będący na zewnątrz kolumny TEM w trakcie badań, do którego podłączane jest sterowanie elektryczne chipem.

Pomiary ND były wykonywane w układzie 2– lub 4– punktowym (kolejno Rys. 6.5 a i Rys. 6.5 b), przy czym SMU działało jako źródło napięciowe, mierzona zaś była odpowiedź prądowa układu. Zdecydowano się na taki wariant eksperymentu, ponieważ efekt piezoelektryczny odwrotny ściśle zależy od przykładanego pola elektrycznego do materiału. Zaletą pomiarów 4-punktowych nad 2-punktowymi jest fakt, że mierzona odpowiedź prądowa dotyczy wyłącznie fragmentu ND pomiędzy wewnętrzną parą ścieżek, eliminując problem mierzenia oporności doprowadzeń.

Eksperyment elektryczny odbywał się w trybie skaningowym mikroskopu i polegał na zebraniu stosu obrazów dyfrakcyjnych, przy czym każdy z nich odpowiadał kolejnemu punktowi ze skanowanego linia po linii obszaru. Ideę tego typu pomiarów przedstawiono na Rys. 6.6.



Rys. 6.5 Schemat układu pomiarowego w wersji 2-punktowej (a) oraz 4-punktowej (z pominięciem pomiaru rezystancji doprowadzeń R_d) (b). Po lewej stronie paneli zamieszczono schemat połączenia ND ścieżkami położonymi na chip techniką FIB (schemat chipa zaczerpnięty z broszury producenta¹⁹²), zaś po prawej – schematy układów elektrycznych uwzględniające rezystancję ND oraz doprowadzeń. c) Zdjęcie układu pomiarowego: SMU Keithley 2634B podłączony do uchwyty umieszczonego w kolumnie TEM.



Rys. 6.6 Schematyczny rysunek pokazujący sposób akwizycji danych podczas eksperymentu elektrycznego.

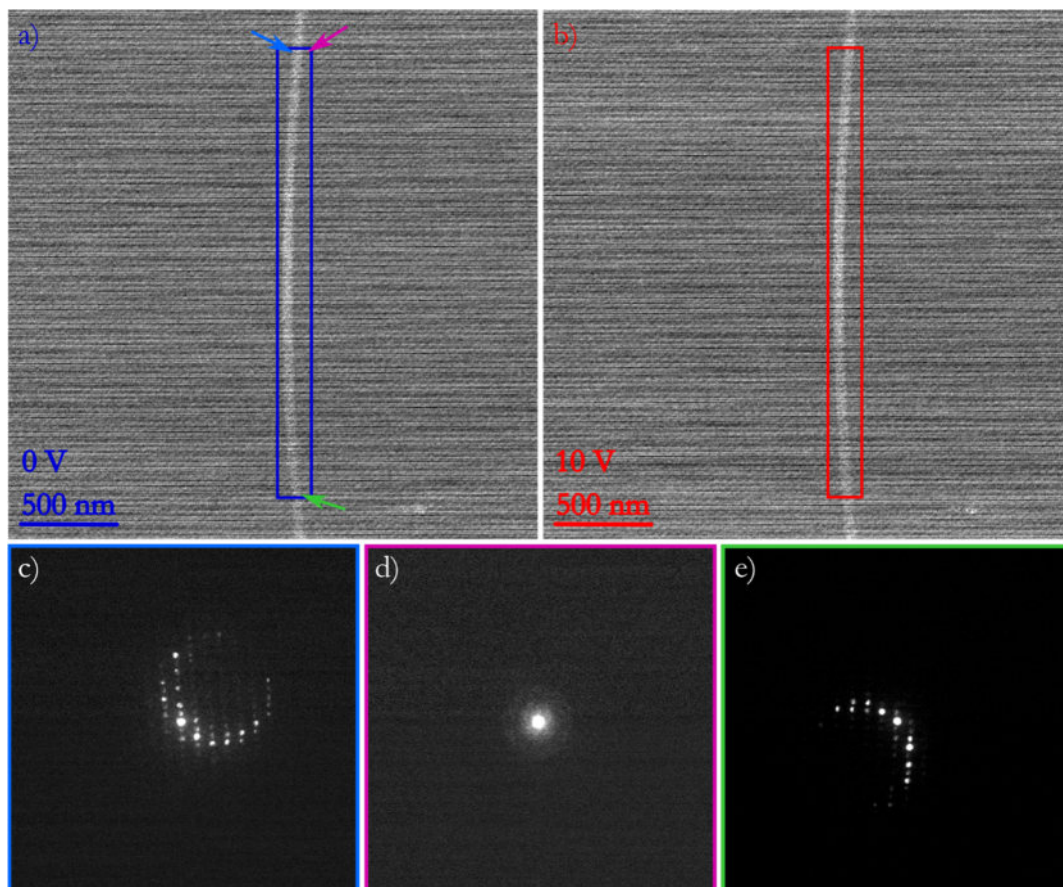
W środkowej części Rys. 6.6 umieszczono obraz ND podczas typowego obrazowania STEM. W czerwonej ramce po lewej stronie znajduje się powiększony fragment badanego obiektu, na który naniesiono schematycznie zastosowany raster. Krata ta wskazuje sektory obrazu, z których rejestrowano pojedyncze obrazy dyfrakcyjne. Liczba segmentów rastra całego badanego obszaru odpowiada liczbie obrazów dyfrakcyjnych składających się na powstały stos. Każdy zarejestrowany na kamerze obraz dyfrakcyjny ma rozmiar $512 \text{ px} \times 512 \text{ px}$ (binning=4).

W Tab. 6.1 zebrano parametry techniczne dobrane do eksperymentu. Niska wartość kąta zbieżności wiązki umożliwia rozseparowanie dysków braggowskich na obrazie dyfrakcyjnym, co znacząco upraszcza analizę. Z kolei długa stała kamery przekłada się na wystarczająco małe powiększenie dyfrakcji na kamerze, dzięki czemu w całym zakresie powstającej mapy widoczny

jest co najmniej ZOLZ. Rozmiary piksela (elementu na kracie z Rys. 6.6) i całej mapy są kompromisem między jak największym zmierzonym obszarem ND a jak najdokładniejszym „próbkowaniem” podczas skanu.

Kąt zbieżności wiązki	1 mrad
Zakres rejestrowanych kątów	0 – 36,6 mrad
Rozmiar mapy	20 px × 80 px → 1600 obrazów dyfrakcyjnych
Rozmiar piksela	x: 17,2 nm; y: 57,1 nm

Tab. 6.1 Podstawowe parametry techniczne eksperymentu elektrycznego.



Rys. 6.7 Obraz ND w warunkach dostosowanych do dwupunktowego eksperymentu elektrycznego z zadaniem napięciem a) 0 V i b) 10 V. Kolorowe strzałki odpowiadają punktom, z których zarejestrowano obrazy dyfrakcyjne niepoddane żadnej obróbce (c–e).

Rys. 6.7 a) i b) przedstawiają obrazy ND z detektora w warunkach z Tab. 6.1 z zaznaczonym obszarem mapy w ramce, kolejno dla 0 V i nominalnego 10 V. ND został tu podłączony dwupunktowo, więc należy mieć na uwadze, że realne napięcie na ND jest pomniejszone o spadek napięcia na kontaktach względem zadanego na SMU. Z uwagi na to, że realne napięcie na ND jest nieznanne, stan polaryzacji w dalszej części dotyczącej tego eksperymentu nazywany jest „biased”. Przyłożone napięcie było utrzymywane przez czas trwania pomiaru. W trakcie pomiarów, przy zadanym napięciu zauważono stałą w czasie wartość rezystancji. Świadczy to o bardzo krótkim ustaleniu się temperatury równowagowej po przyłożeniu napięcia. Na Rys. 6.7 a) zaznaczono trzy kolorowe strzałki, którym odpowiadają obrazy dyfrakcyjne z generowanego stosu. Obraz c) (niebieska rama) przedstawia dyfrakcję z nanodruta w górnym obszarze, d) (różowa) wiązkę pierwotną z próżni i e) (zielona) ostatni obraz dyfrakcyjny ND ze stosu.

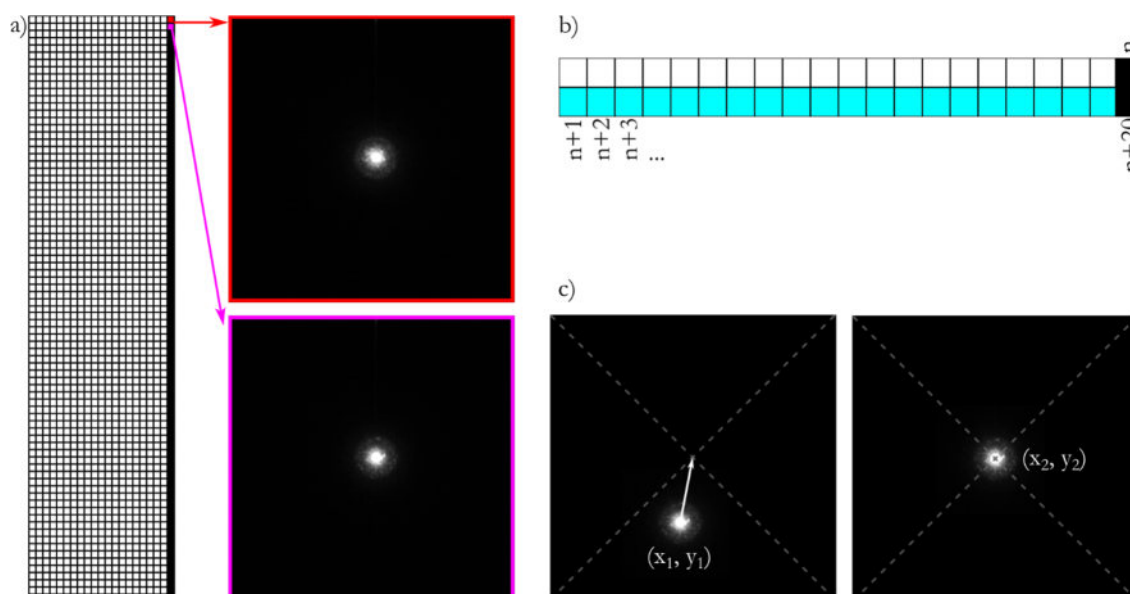
6.3 Opracowanie danych – map

W celu systematycznej analizy stosów danych przygotowano dedykowany program w języku Python, którego najważniejsze etapy działania zebrano w trzy obszary zadaniowe: wczytanie i przygotowanie stosu obrazów dyfrakcyjnych, wyznaczenie parametrów lokalnego odkształcenia ND oraz złożenie wyznaczonych danych w mapy odkształceń. W oparciu o analizy stosu obrazów dyfrakcyjnych możliwe jest przedstawienie odkształcenia ND w trzech wymiarach przestrzeni rzeczywistej. Głównym założeniem programu jest wyznaczenie tychże trzech składowych odkształcenia: skrócenia ND w płaszczyźnie chipa MEMS, wybrzuszenie ND w kierunku wiązki elektronowej oraz skręcenie (*twist*) ND. Te parametry mające sens w przestrzeni rzeczywistej znajdują odzwierciedlenie w przestrzeni odwrotnej. Skręcenie w płaszczyźnie chipa jest obrotem obrazu dyfrakcyjnego, zaś dwa pozostałe parametry wyznaczone są w oparciu o rozmiar i położenie okręgu Lauego (ZOLZ) na dyfrakcji.

1. Wczytanie i przygotowanie stosu obrazów dyfrakcyjnych

1.1. Wyśrodkowanie obrazów

Celem tego kroku było przesunięcie każdego elementu stosu tak, aby środek dyfrakcji (pozycja wiązki pierwotnej) znajdował się na środku obrazu. Nie było możliwe wykonanie wyśrodkowywania w oparciu o położenie wiązki pierwotnej dla każdego elementu stosu, ponieważ niniejsze badania dotyczą przypadku dyfrakcji dynamicznej. Oznacza to, że wiązka pierwotna nie musi być najjaśniejszym dyskiem na obrazie dyfrakcyjnym ND. Obszar skanowanej mapy dobrano w taki sposób, aby koniec każdej linii skanowania przypadła na obszar próżni, dzięki czemu możliwe było znalezienie geometrycznego środka dysku wiązki pierwotnej, a następnie wykonanie wyśrodkowania tego obrazu.



Rys. 6.8 Symboliczna wizualizacja procesu ześrodkowywania obrazów stosu.

Pierwszym etapem tego procesu było więc znalezienie współrzędnych środka dyfrakcji na obrazach pochodzących z ostatnich linii mapy (czarne kwadraty na Rys. 6.8 a). Aby znaleźć środek dysku wiązki pierwotnej, zastosowano algorytm szukania jasnego punktu, który jest najbardziej odległy od czarnych punktów (pikseli spoza wiązki pierwotnej) na zbinaryzowanej kopii obrazu z doświadczalnie dobranym progami¹⁹³. Z kolei wektory przesunięcia obrazu w celu ich wyśrodkowania dla pozostałych przypadków dyfrakcji interpolowano liniowo (turkusowe pola na Rys. 6.8 b). W przypadku pierwszego wiersza zastosowano ekstrapolację wsteczną w oparciu o drugą linię. Na Rys. 6.8 c) pokazano w przejaskrawiony sposób ideę

przesuwania środka dyfrakcji, gdzie na wejściowym obrazie ma on współrzędne (x_1, y_1) , zaś nowe docelowe współrzędne (x_2, y_2) znajdują się na środku obrazu. Brakującym punktom nowego obrazu przypisano wartość zero (próżni).

1.2. Stworzenie sub-stosu dyfrakcji wyłącznie z obszaru ND.

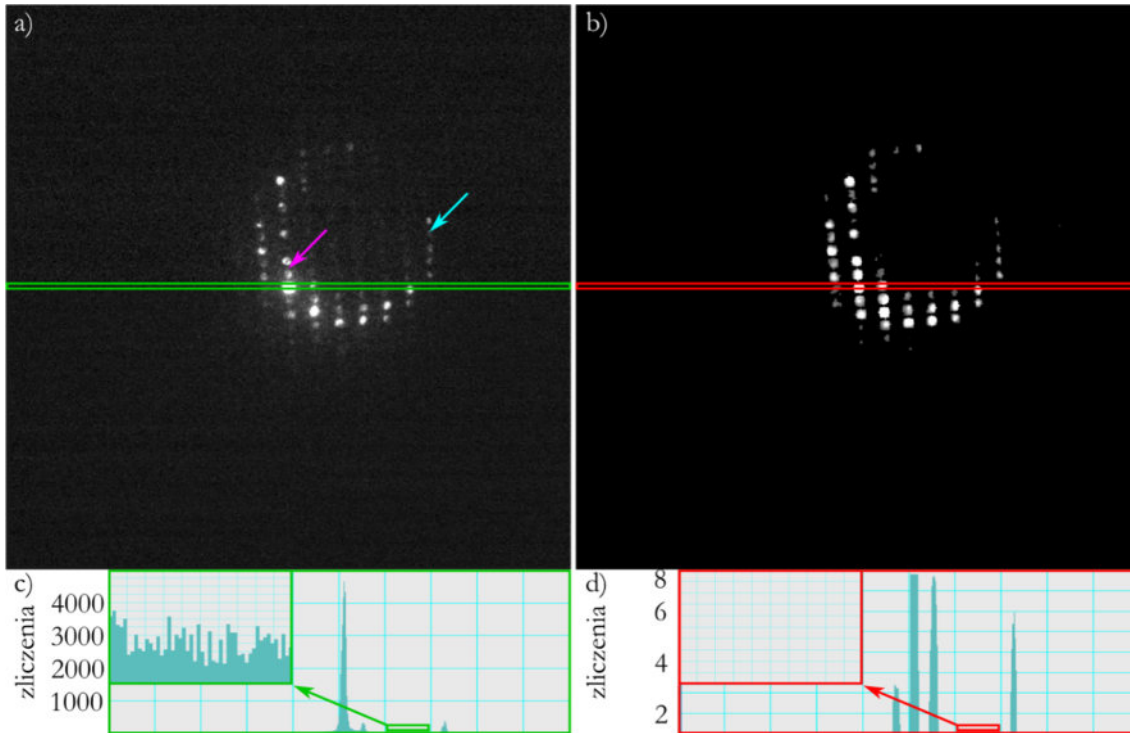
Etap ten był konieczny ze względu na dalszą analizę, ponieważ stosowane później metody nie aplikują się do obrazów z próżni. Pierwszym krokiem jest wczytanie wyśrodkowanego obrazu oraz nałożenie na środek okrągłej maski binarnej o wartości 0 wewnątrz, a jeden na zewnątrz. W ten sposób usunięto z kopii obrazu wiązkę pierwotną o bardzo dużej jasności. Klarownym rozróżnieniem tak przygotowanych obrazów z próżni i obszaru ND jest suma wartości wszystkich pikseli, która jest wyraźnie wyższa w przypadku dyfrakcji powstałej w wyniku rozpraszania wiązki pierwotnej na kryształach. Na podstawie analizy wartości sumy pikseli dobrano próg pozwalający odróżnić szum poza zamaskowaną wiązkę pierwotną w próżni od refleksów powstałych na ND. Ważną informacją jest, że maska binarna była stosowana tylko na kopii obrazów, więc powstały sub-stos zawierał wyśrodkowane, wyselekcjonowane oryginalne obrazy.

1.3. Przetwarzanie wstępne obrazów ze sub-stosu.

Głównym zamierzeniem tego kroku było przygotowanie obrazów dyfrakcyjnych do docelowych analiz, czyli zminimalizowanie szumu, redukcja tła, ale także obniżenie wartości intensywności wiązki pierwotnej względem pozostałych refleksów. Było to ważne, ponieważ w przeciwnym razie miałyby one decydujący i nieproporcjonalnie duży wkład w analizach opartych na sumowaniu pikseli w porównaniu do reszty dyfrakcji. Efekt przetwarzania został zilustrowany na przykładzie dyfrakcji z Rys. 6.9: panele a) i b) przedstawiają obrazy kolejno przed i po obróbce. Wzdłuż środka obrazów przeprowadzono profile intensywności oznaczone odpowiednio zieloną c) i czerwoną d) ramką. Najważniejsze różnice przetworzonego obrazu względem oryginalnego to:

- Obniżenie wpływu jasności wiązki pierwotnej w taki sposób, aby zadany procent najjaśniejszych pikseli miał wartość równą wartości drugiej w kolejności grupy najjaśniejszych pikseli – silnych refleksów. Proces ten został przeprowadzony na podstawie skumulowanego histogramu jasności pikseli, co oznacza, że wszystkie piksele jaśniejsze niż ustalony próg intensywności zostały zrównane do poziomu tego progu.
- Analogicznie usunięto odsetek pikseli o najmniejszej wartości (parametr programu) w oparciu o skumulowany histogram, usunięto w ten sposób znaczną część szumu.
- Zredukowanie tła z pomiędzy refleksów: użyto filtrowania Gaussowskiego oraz biblioteki *KikuchiPy*¹⁹⁴ pozwalającej na dynamiczne usuwanie tła (prowadzi to również do znacznego obniżenia wartości pikseli, co można zauważyć na podstawie wartości intensywności profili intensywności na Rys. 6.9 c i d). Żeby zilustrować, jak ważny jest to etap, warto przytoczyć, że piksel wskazywany przez fioletową strzałkę na Rys. 6.9 a) ma wartość 128 (tło między

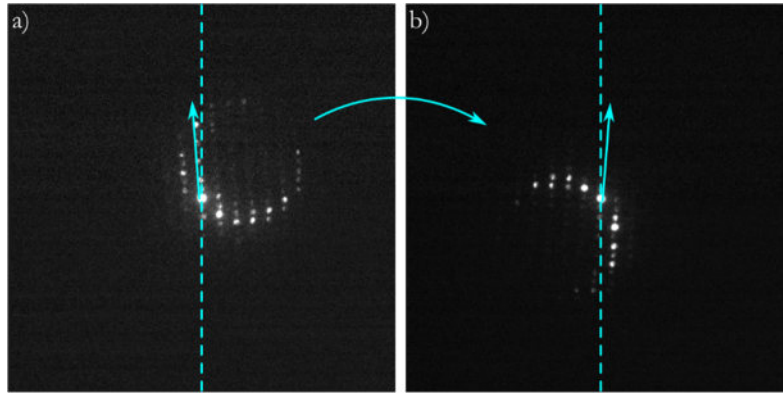
refleksami 0001 i 0002), zaś oznaczony turkusową strzałką, niższą 109 (dalszy refleks w ZOLZ). Jest to oczywisty problem w analizie opartej o jasność refleksów.



Rys. 6.9 a) Ześrodkowany obraz przed etapem 1.3 i c) profilem jasności wzdłuż zielonego obszaru oraz analogicznie b) obraz po przetworzeniu opisanym w kroku 1.3 wraz z odpowiadającym profilem (d).

1.4. Wyznaczenie skreńca ND w płaszczyźnie prostopadłej do wiązki elektronowej

Skreńca dyfrakcji jest jednym z trzech analizowanych parametrów odkształcenia ND: α . W przestrzeni rzeczywistej określa ono stopień obrotu ND w płaszczyźnie poziomej (czyli w płaszczyźnie, w której leży chip). Oś optyczna mikroskopu jest prostopadła do tej płaszczyzny. Rys. 6.10 objaśnia, który kąt jest poszukiwany. Wyznaczono (dla każdego obrazu) kąt obrotu dyfrakcji, przy czym kąt ten zdefiniowano jako zero, gdy kierunek [0001] jest w pionie (osi goniometru), a obrót w prawo jest dodatni. Panel a) to pierwszy, zaś b) ostatni obraz z substosu. Turkusowa strzałka zaznaczona na obrazach wskazuje poszukiwany kąt skreńca dyfrakcji. Przerywana linia pokazuje odniesienie. Gdy strzałka jest do niej równoległa, to szukany kąt wynosi zero. Wyznaczenie kąta zrealizowano w następujący sposób. Najpierw tworzona jest maska binarna odpowiadająca siatce refleksów (parametrami są: średnica dysku i położenie środków bazy, czyli refleksów (0001) i $(11\bar{2}0)$). Następnie maska jest obracana, nakładana na bieżący obraz, sumowa jest łączna jasność w ten sposób powstałego, zamaskowanego obrazu. Największa jasność odpowiada najlepiej dobranemu kątowi obrotu maski, a zatem znany jest kąt skreńca dyfrakcji.



Rys. 6.10 a) Pierwszy i b) ostatni obraz ze sub-stosu; zaznaczona na obrazach strzałka określa szukany kąt skręcenia dyfrakcji. Przerywana linia oznacza, że gdy strzałka jest do niej równoległa, to kąt jest równy zero.

2. Wyznaczenie parametrów lokalnego odkształcenia ND

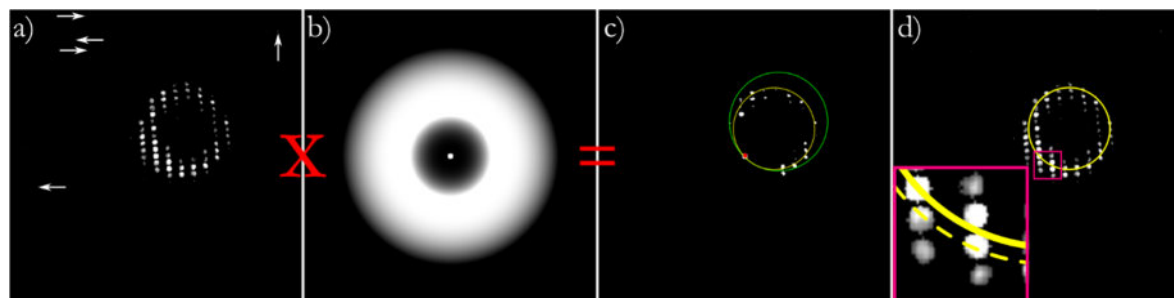
Celem drugiego etapu było określenie dwóch pozostałych parametrów (oprócz kąta obrotu dyfrakcji) opisujących odkształcenie ND dla każdego elementu sub-stosu: składowych wektora dezorientacji ND względem kierunków $[0001]$ i $[11\bar{2}0]$. Wektor ten, wyznaczony między środkiem dyfrakcji a środkiem ZOLZ, stanowi miarę dezorientacji ND w danym punkcie mapy. Z praktycznego punktu widzenia największym wyzwaniem było wyznaczenie środka ZOLZ. W tym celu zastosowano dwa różne podejścia, ponieważ każdy z zaproponowanych algorytmów działa najlepiej w skrajnie różnych rozważanych przypadkach.

2.1. Wyznaczenie ZOLZ – algorytm nr 1. Jest to samodzielnie przygotowany schemat postępowania, opracowany dla przypadków silnej dezorientacji ND. Skorzystano z faktu, że wiązka centralna leży na ZOLZ. Poniżej pokrótce przedstawiono *workflow* algorytmu:

- Zbinaryzowanie obrazu, które można poprawnie przeprowadzić dzięki wcześniejszemu przygotowaniu sub-stosu. Dla grupy obrazów przetwarzanych tym algorytmem zastosowano dodatkową modyfikację: nałożono maskę logiczną pokazaną na Rys. 6.11 b). Pozwala ona na wygaszenie bardzo silnych refleksów blisko wiązki centralnej, będących także jasnymi nawet poza ZOLZ, obecność których negatywnie wpływałaby na skuteczność algorytmu. Warto też podkreślić, że zabieg ten nie obniża skuteczności algorytmu nr. 1, ponieważ nawet wygaszenie części refleksów na ZOLZ nie prowadzi do błędów w jego wyznaczeniu. Dodatkowo za pomocą maski usunięto pojedyncze jasne piksele pochodzące z szumu, które pozostały mimo wcześniejszych zabiegów (zaznaczono je strzałkami na Rys. 6.11 a).
- Przyjęto, że każdy punkt obrazu może być potencjalnym środkiem ZOLZ, więc jest po kolei sprawdzany. Sprawdzenie polega na obliczeniu promienia rozważanego potencjalnego ZOLZ, będącego odległością między jego środkiem a środkiem dyfrakcji.
- Obliczenie jasności (sumy jasnych pikseli) wewnątrz rozważanego potencjalnego ZOLZ o obliczonym promieniu, narzucony jest próg minimalnej jasności zdefiniowany przez operatora.
- Spośród zakwalifikowanych, odpowiednio jasnych potencjalnych ZOLZ, wybierany jest najmniejszy z nich.

Podsumowując, ZOLZ ma z jednej strony zawierać jak najwięcej niezerowych pikseli. Jednak podejście oparte wyłącznie na tym warunku znajdowałby same największe możliwe do narysowania okręgi. Byłoby to spowodowane przez nieidealne odcięcie szumu oraz jasne piksele wokół refleksów. Z tego powodu szukany jest najmniejszy okrąg spośród odpowiednio wypełnionych. Omawiany problem ilustruje Rys. 6.11 c): żółty okrąg jest znalezionym okręgiem

Lauego (zaznaczony jest także na Rys. 6.11 d); zielony okrąg odpowiada przypadkowi, gdyby miał być jak najjaśniejszy, bez minimalizacji. Z kolei bardzo mały okrąg czerwony (będący całkowicie w obrębie wiązki pierwotnej) powstał w wyniku minimalizacji okręgu bez progu akceptowalnej jasności wewnątrz. Aby znaleźć optimum (o tym, jak zostało ono osiągnięte napisano w pkt 2.3), dobierano dwa parametry: próg akceptowalności jasności oraz „grubość” okręgu, ponieważ refleksy w oczywisty sposób nie są punktowe i w prawidłowo wyznaczonym ZOLZ wychodzą poza niego. Fakt, jak ważne jest wzięcie pod uwagę, że ZOLZ przebiega przez jasne refleksy, czyli poza nim istnieją niezerowe piksele, pokazano na Rys. 6.11 d). Gdyby nie ten parametr, algorytm znalazłby ZOLZ jako większy, ale przede wszystkim przesunięty w stronę „od” wiązki pierwotnej, co rzutowałoby na dokładność metody.



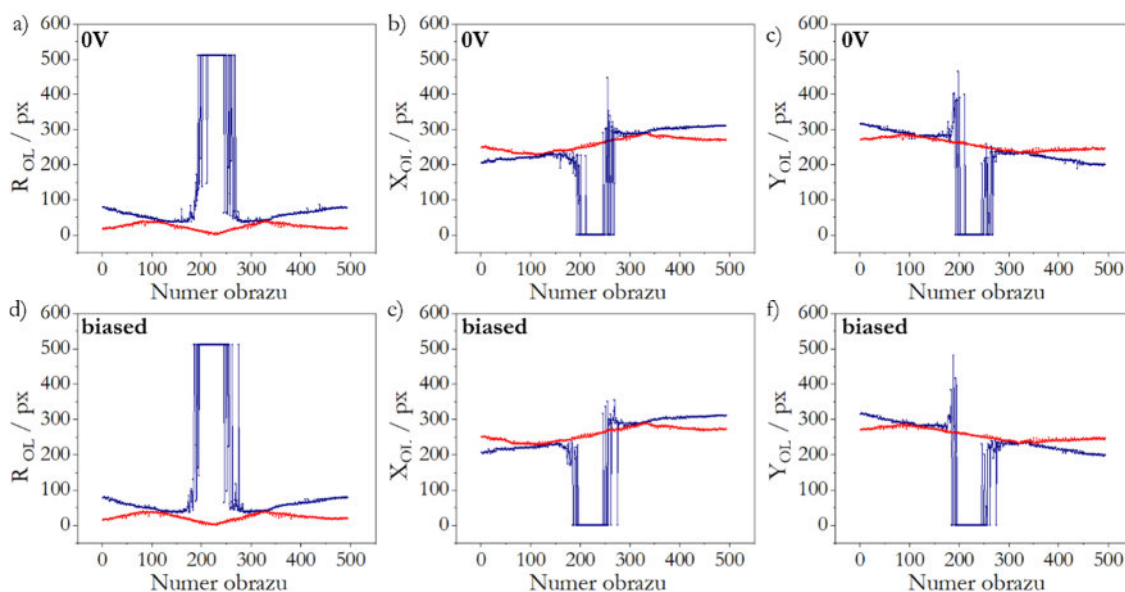
Rys. 6.11 a) Oryginalny element sub-stosu z poszukiwanym ZOLZ (dobry przykład – żółty oraz zły – zielony i czerwony). Strzałkami oznaczono szum. b) Maska logiczna, którą zastosowano tylko dla obrazów opracowywanych algorytmem nr 1; c) Powstały obraz w wyniku nałożenia maski; d) znaleziony ZOLZ algorytmem (żółty okrąg) wraz z powiększonym obszarem w celu zilustrowania idei wzięcia pod uwagę „grubości” ZOLZ.

2.2. Wyznaczenie ZOLZ – algorytm nr 2

W przypadkach, gdy orientacja ND jest blisko bieguna, algorytm nr 1 nie daje dobrych dopasowań, ponieważ znaczna część refleksów na zewnątrz ZOLZ w pobliżu wiązki pierwotnej jest bardzo jasna. Usunięcie ich maską powoduje brak danych do dopasowania, a pozostawienie – wprowadza znaczny błąd. W takiej sytuacji ZOLZ wyznaczono jako środek ciężkości (tutaj – jasności) pikseli. Bazowano na obrazach wejściowych sub-stosu, bez maski ani binaryzacji. Warto zaznaczyć, że szukanie ZOLZ jako środka jasności w przypadkach silnej dezorientacji daje bardzo duży błąd, co jest spowodowane zarówno efektami dynamicznymi, jak i dynamiką kamery.

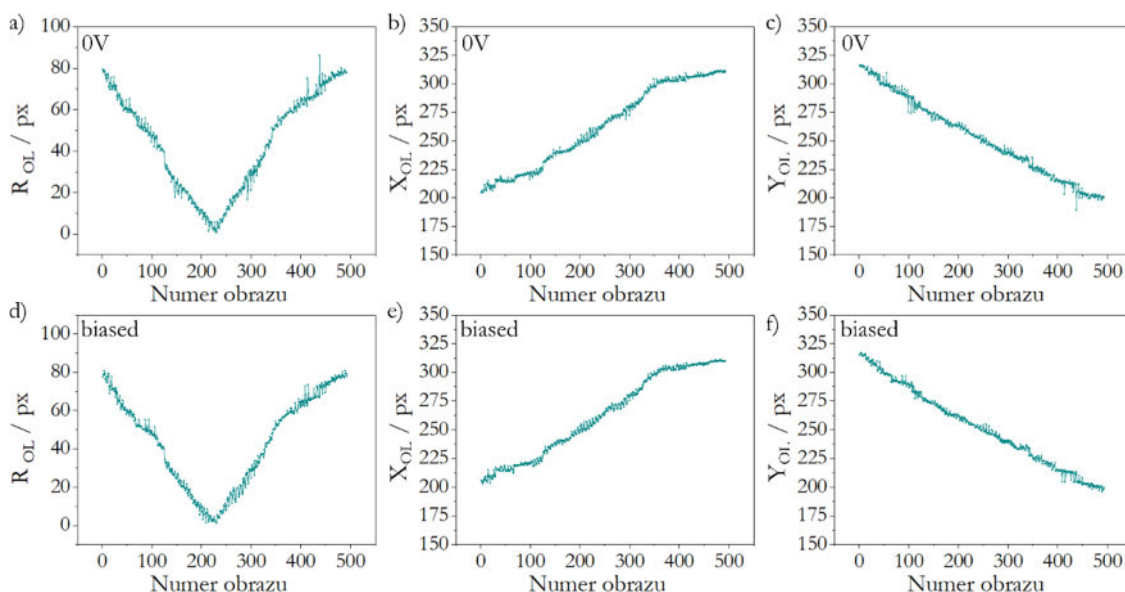
2.3. Uzgodnienie algorytmów nr 1 i 2

Obserwując stos danych, widoczne jest, że promień ZOLZ zmienia się stopniowo od dużych wartości w górnej części obrazu, poprzez zero na środku dyfrakcji (okolica środka stosu), następnie z powrotem do dużych wartości, jednak położonych w dolnej części obrazu dyfrakcyjnego. Na podstawie tego, jak ZOLZ przesuwają się w stosie w sposób zauważalny gołym okiem, funkcja rozmiaru promienia powinna początkowo maleć do minimum (orientacja kryształu), a następnie rosnąć. Z kolei współrzędne x i y środka ZOLZ powinny wykazywać trend zmienny jednostajnie. Spodziewane są również lokalne minima i maksima, odpowiadające kolejnym liniom skanu. Wynika to z faktu, że sąsiadujące punkty na skanowanej mapie mogą mieć odległe numery w stosie (maksymalnie o jedną linię skanowania). Istotnym zagadnieniem jest znalezienie dwóch miejsc w stosie, w których należy przełączyć jeden algorytm na drugi: algorytm nr 1 \rightarrow przełączenie \rightarrow algorytm nr 2 \rightarrow przełączenie \rightarrow algorytm nr 1. Przyjęto następujące podejście: cały stos danych przeanalizowano wyłącznie algorytmem nr 1, następnie postąpiono analogicznie dla algorytmu nr 2. Wykresy przedstawiające zależność promienia ZOLZ, położenia współrzędnej x oraz y jego środka w funkcji numeru obrazu na sub-stosie zamieszczono kolejno na Rys. 6.12 a), b), c) (stos zebrany dla napięcia 0 V) oraz analogicznie d), e) i f) (dla napięcia zadanego 10 V – *biased*).



Rys. 6.12 Wykresy: a) promienia, b) współrzędna x i c) y położenia ZOLZ dla 0V oraz analogicznie d), e) i f) dla „biased”. Kolor granatowy przedstawia dane pochodzące z algorytmu nr 1, zaś czerwonego: nr 2.

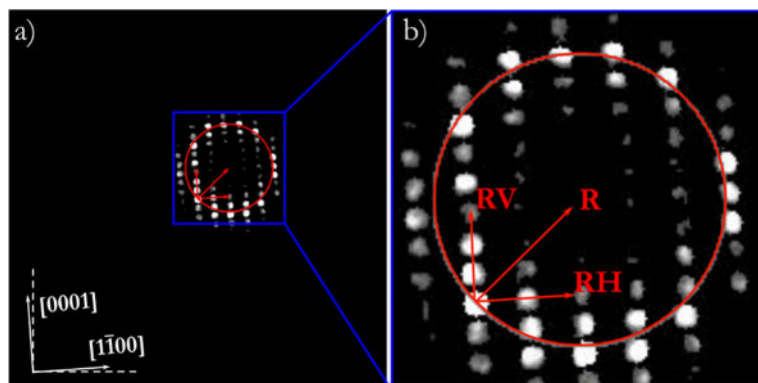
Na wykresach Rys. 6.12 a) i d) zależność promienia od numeru obrazu powinna osiągać minimum w okolicach środka stosu, co wynika ze zorientowania kryształu w tym miejscu przez sposób ustawienia preparatu. Funkcja opisująca zmianę położenia środka ZOLZ, określonego współrzędnymi x (wykresy b, e) oraz y (panele c, f), powinna być „gładka”, zgodnie z obserwowanym ruchem na obrazach stosu. Najważniejszym wnioskiem z zestawienia wyników dwóch algorytmów na jednym wykresie jest możliwość precyzyjnego wyznaczenia punktu (numeru obrazu), w którym należy zmienić metodę obliczania parametrów ZOLZ. Dodatkowo, możliwość wyznaczenia punktów przełączenia algorytmu dla pierwszego stosu (na podstawie wykresów a, b, c) oraz dla drugiego stosu (na podstawie wykresów d, e, f) potwierdza zasadność i poprawność działania algorytmów. Następnie, obliczono szukane parametry dwoma algorytmami, przełączając je w znalezionych miejscach (tu: dla numeru obrazu 125 i 327), efekt przedstawiono na Rys. 6.13. Krzywe, zarówno dla zadanego napięcia 0 V, jak i nominalnego 10 V mają spodziewany kształt.



Rys. 6.13 Wykresy: a) promienia, b) współrzędna x i c) y położenia ZOLZ dla 0 V oraz analogicznie d), e) i f) dla „biased” obliczone dwoma metodami.

2.4. Wyznaczenie składowych wektora deformacji

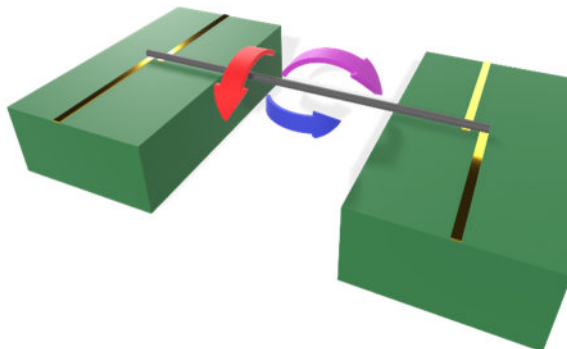
Po wyznaczeniu środka ZOLZ, możliwe było znalezienie wektora między środkiem dyfrakcji a środkiem ZOLZ (wektor R na Rys. 6.14 b), a następnie jego rzutów na kierunki $[0001]$ i $[1\bar{1}00]$. Operację zilustrowaną na Rys. 6.14 przeprowadzono na każdym elemencie opracowywanych stosów. Oprócz skrócenia ND w płaszczyźnie chipa, określonego przez uprzednio wyznaczony parametrem α (podpunkt 1.4), otrzymane składowe są dwoma pozostałymi miarami odkształcenia ND w przestrzeni rzeczywistej.



Rys. 6.14 Obraz ze stosu 10 V z wektorem poprowadzonym ze środka dyfrakcji do ZOLZ (zaznaczonym na czerwono) oraz jego składowymi wzdłuż kierunków $[0001]$ i $[1\bar{1}00]$. Panel b) zawiera przybliżenie części panelu a).

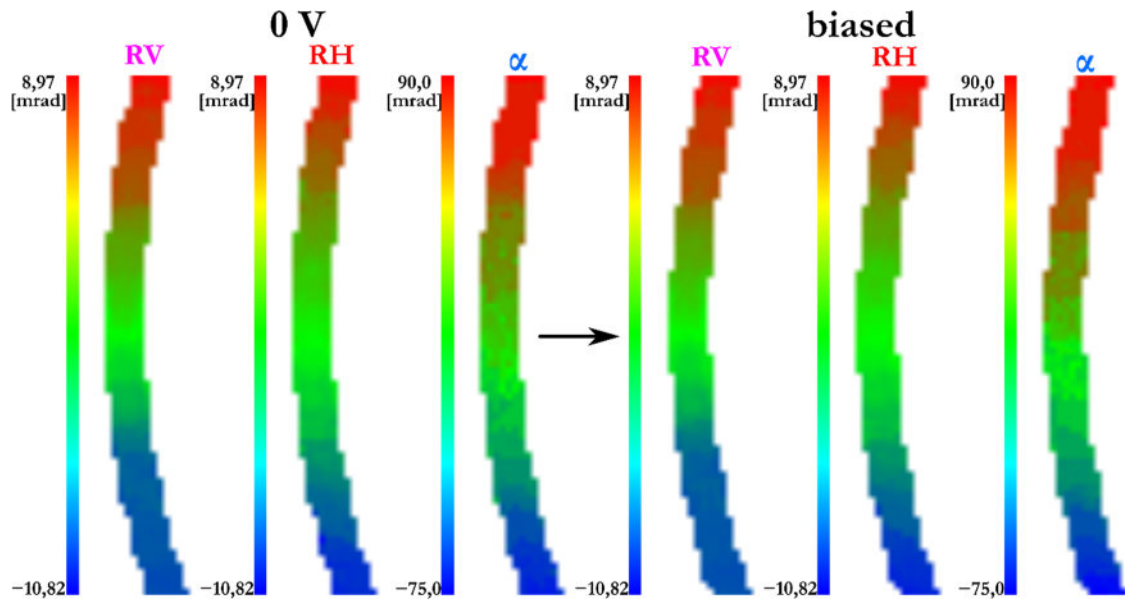
3. Złożenie wyznaczonych danych w mapy odkształceń

Na tym etapie, dla każdego z obrazów ze stosu (czyli punktu analizowanej mapy) znane są wszystkie trzy wartości opisujące odkształcenie ND. Schematycznie zostały one pokazane na Rys. 6.15: skręcenie ND w płaszczyźnie chipa (niebieska strzałka), składowa wygięcia ND wzdłuż kierunku $[0001]$ (fioletowa strzałka) i $[1\bar{1}00]$ (czerwona strzałka). Następnie, odtworzono mapy tych trzech składowych odkształcenia ND punkt po punkcie. Poprzez porównanie analogicznych map dla obu napięć pokazano wpływ przyłożonego napięcia na odkształcenie.



Rys. 6.15 Model leżącego nad próżnią skontaktowanego ND na fragmencie chipa. Strzałki pokazują na trzy zmierzone składowe odkształcenia ND: czerwona to obrót płaszczyzn ND wokół osi $[0001]$, fioletowa pokazuje wybrzuszenie wokół kierunku $[1\bar{1}00]$, zaś niebieska to obrót wokół kierunku $[1\bar{1}20]$.

Jak wynika z analiz map na Rys. 6.16, ND jest najsilniej odkształcony w kierunku oznaczonym α . Cztery mapy RV i RH dla obu napięć są przedstawione w tej samej skali kolorów. Analogicznie: dwie mapy α . Zastosowano skalę RGB, gdzie wartości na mapie maleją wraz ze zmianą koloru: od czerwieni, przez zieleni, aż do najmniejszych wartości oznaczonych kolorem niebieskim. Widoczne są zmiany w odkształceniu początkowym (0 V) po przyłożeniu napięcia („biased”) na każdej z trzech par map.



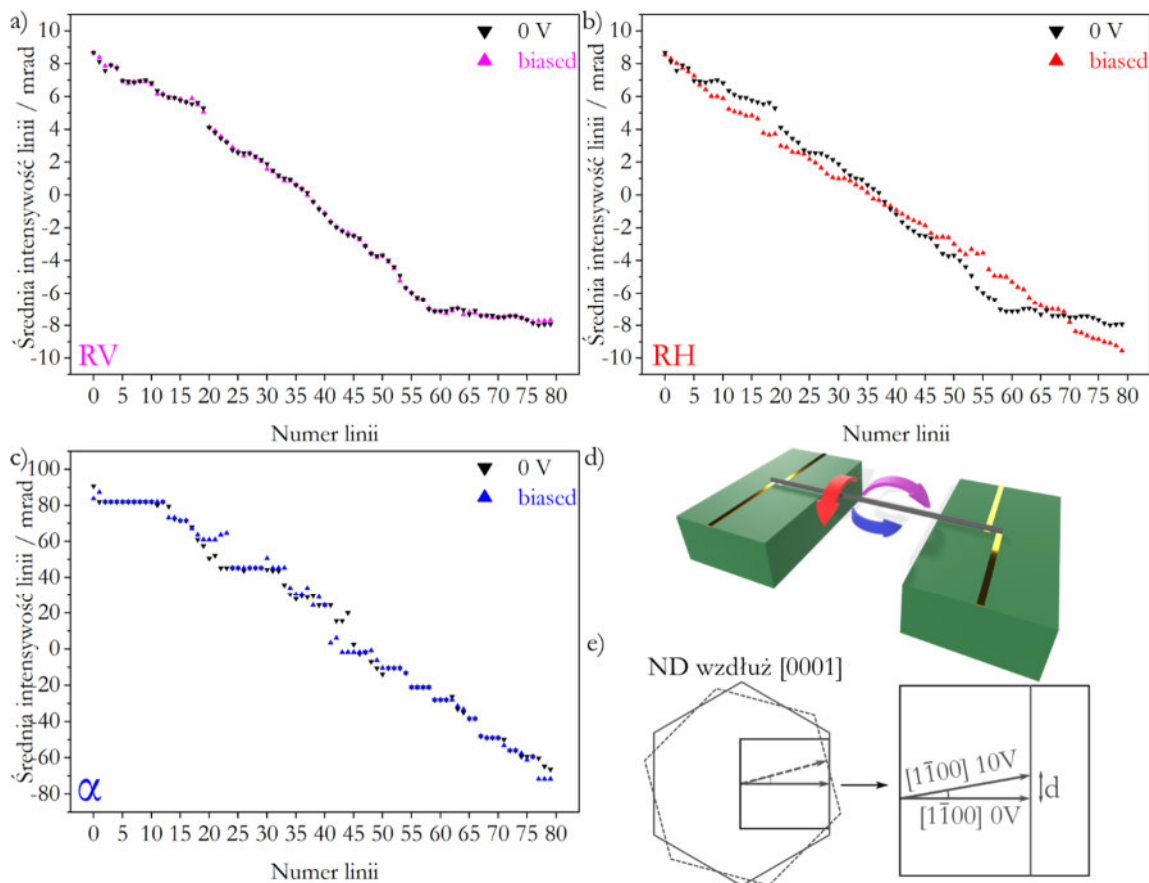
Rys. 6.16 Mapy obliczonych odkształceń ND ZnO pod wpływem przyłożonego napięcia (0 V i „biased”). Zestaw trzech kierunków odkształcenia RV, RH oraz α odpowiadają strzałkom na schemacie Rys. 6.15, kolejno: fioletowej, czerwonej i niebieskiej.

By porównać zmiany w odkształceniu ND wywołanej przyłożeniem napięcia sporządzono następujące wykresy: dla każdej pary wielkości RV, RH oraz α obliczono średnią wartość w linii mapy. Przy obliczaniu średniej dla linii nie uwzględniano pikseli odpowiadających próżni. Wykresy tak wyznaczonych średnich wartości w funkcji numeru wiersza mapy porównują zmianę między stanem 0 V a „biased” (Rys. 6.17). ND był początkowo odkształcony w każdym z trzech kierunków, zaś najsilniej w α , co ilustrują mapy dla 0 V.

Widoczny jest nieduży efekt odkształcenia pod wpływem przyłożenia pola elektrycznego. Warto zaznaczyć, że nie wskazuje to na bezpośrednią przyczynę deformacji, która może być natury piezoelektrycznej, ale również wynikać z rozszerzalności termicznej. Zmiana deformacji w danym kierunku została pokazana na Rys. 6.17: a) RV, b) RH oraz c) α . ND niewiele się odkształcił w kierunku [0001] – krzywe na panelu a) w stanie „biased” oraz 0 V się niemal pokrywają. Zmiana w deformacji ND została wyraźnie zaobserwowana na Rys. 6.17 b), czyli w kierunku RH. Odkształcenie zgodnie ze strzałką czerwoną na Rys. 6.17 d) odpowiada skręceniu ND. Tę sytuację schematycznie pokazano na panelu e). Widoczny jest przekrój poprzeczny przez ND, czyli widok wzdłuż osi [0001]. Pod wpływem napięcia zaobserwowano skręcenie kierunku RH, co zaznaczono w przejaskrawiony sposób na rysunku. Deformacje obserwowane pod napięciem względem stanu 0 V są rzędu 2 mrad, co odpowiada skręceniu (przesunięciu punktu na powierzchni) o wartość oznaczoną jako d , którą można dla ND o promieniu 100 nm wyznaczyć jako:

$$d = \text{tg}(2 \text{ mrad}) \cdot r \approx 0,002 \cdot 100 \text{ nm} \approx 0,2 \text{ nm} \quad 6.1$$

Z kolei maksymalna widoczna zmiana obrotu ND w płaszczyźnie, którą można obliczyć na podstawie porównania parametrów α wynosi około 2,2 nm.



Rys. 6.17 Zależność średniej intensywności ND w obrębie jednej linii (czarno-białej) mapy od jej numeru: a) RV; b) RH; c) α ; d) model ND na chipie z zaznaczonymi omawianymi kierunkami odkształcenia w formie strzałek; e) schemat rzutu ND wzdłuż osi c [0001] z wizualizacją obrotu RH.

W analogiczny sposób przeanalizowano przypadek ND podłączonego czterema kontaktami elektrycznymi (4-probe). Podłączony ND widoczny jest na obrazach SEM na Rys. 6.18 a): w mniejszym (dolna część) i większym powiększeniu (górna część). Przy prawej ścieżce widoczny jest fragment błonki węglowej, nieintencjonalnie przyczepiony do ND podczas mocowania ZnO do igły Omniprobe. Nie miał on jednak wpływu na pomiary, ponieważ został usunięty w plazmie tlenowej przed badaniami TEM. Podobnie jak w przypadku ND podłączonego dwupunktowo, tym razem również zaobserwowano niemal stałą rezystancję w ramach zadanego napięcia, przy czym dla każdego napięcia była to inna, ustalona wartość. Każdorazowo, podczas akwizycji stosu danych, zebrano kilkaset pomiarów rezystancji. Na Rys. 6.18 b) przedstawiono średnią wartość rezystancji dla danego napięcia wraz z odchyleniem standardowym będącym miarą niepewności pomiarowej. Wykres $R(U)$ jest niemal symetryczny i typowy dla półprzewodnika, tzn. opór maleje wraz ze wzrostem temperatury (napięcia) w sposób nieliniowy. Ogólnie, zależność oporności od temperatury opisuje równanie Arrheniusa:

$$\rho(T) = \rho_0 e^{E_A/kT} \quad 6.2$$

gdzie: ρ_0 – czynnik przedwykładniczy mający wymiar oporności właściwej, E_A – energia aktywacji (przewodnictwa), k – stała Boltzmana.

W omawianym przypadku, oprócz zmiany oporu poprzez grzanie Joule'a, pojawia się również wpływ efektu odwrotnego piezoelektrycznego. Ponadto, samo zagadnienie zależności temperatury od napięcia również nie jest trywialne. Wymaga ono m.in. uwzględniania zmian ruchliwości $\mu(T)$ nośników pod wpływem temperatury, ponieważ z jednej strony:

$$\sigma(T) = q \cdot n(T) \cdot \mu(T) \quad 6.3$$

gdzie: σ – przewodność, q – ładunek elektronu, n – koncentracja nośników.

Zaś z drugiej strony¹⁹⁵:

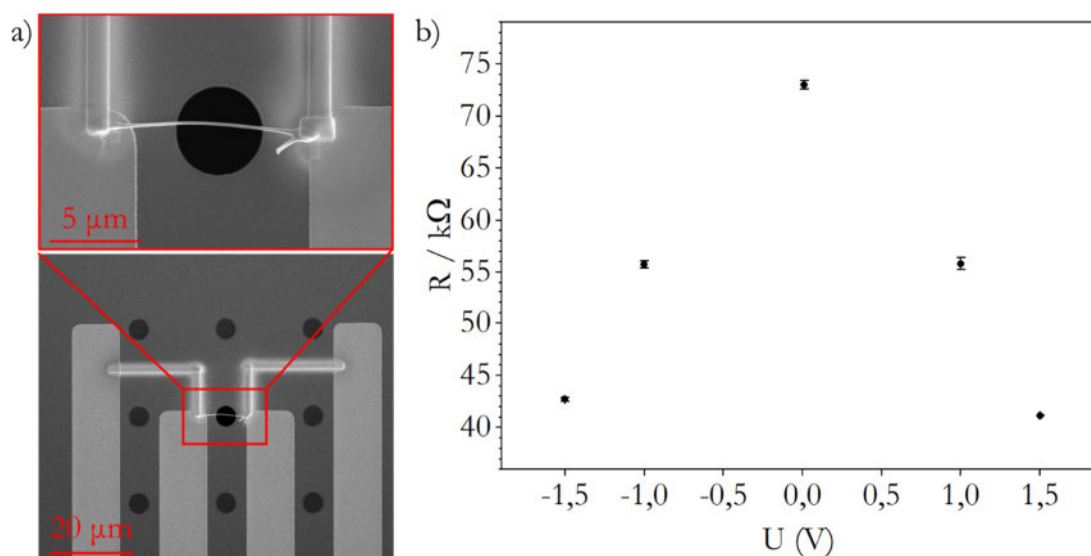
$$\mu(T) \sim T^{-m} \quad 6.4$$

gdzie: m jest parametrem i wynosi zazwyczaj ok 1.5–2.5, w zależności od mechanizmu rozpraszania (zmiennego z temperaturą) oraz materiału. Dokładna, ilościowa analiza temperatury w eksperymencie wychodzi poza zakres niniejszych badań, lecz zagadnienie to rozwinęto w rozdziale 6.4.

Drugą obserwacją jest wysoka (w granicy niepewności pomiarowej) symetria R względem znaku polaryzacji: $+1.5 \text{ V} \rightarrow 41.17(3) \text{ k}\Omega$; $-1.5 \text{ V} \rightarrow 42.7(2) \text{ k}\Omega$; $+1.0 \text{ V} \rightarrow 55.8(6) \text{ k}\Omega$; $-1.0 \text{ V} \rightarrow 55.7(4) \text{ k}\Omega$. Obserwowane odchylenia można powiązać z faktem, że zjawisko piezoelektryczne odwrotne zależy od znaku polaryzacji (skracanie materiału w jednym przypadku, rozszerzalnie w przypadku przeciwnego znaku napięcia). Z kolei rozszerzalność termiczna nie zależy od kierunku płynącego prądu, a jedynie od jego wartości. Powyższe informacje są przesłanką, że globalnie dla całego ND wpływ odkształcenia spowodowanego rozszerzalnością termiczną jest istotny.

W oparciu o dane SEM, czyli średnicę d oraz długość l ND, a także znaną wartość oporu R przy napięciu bliskim 0 V (czyli w temperaturze bliskiej pokojowej) można oszacować oporność właściwą ρ ND:

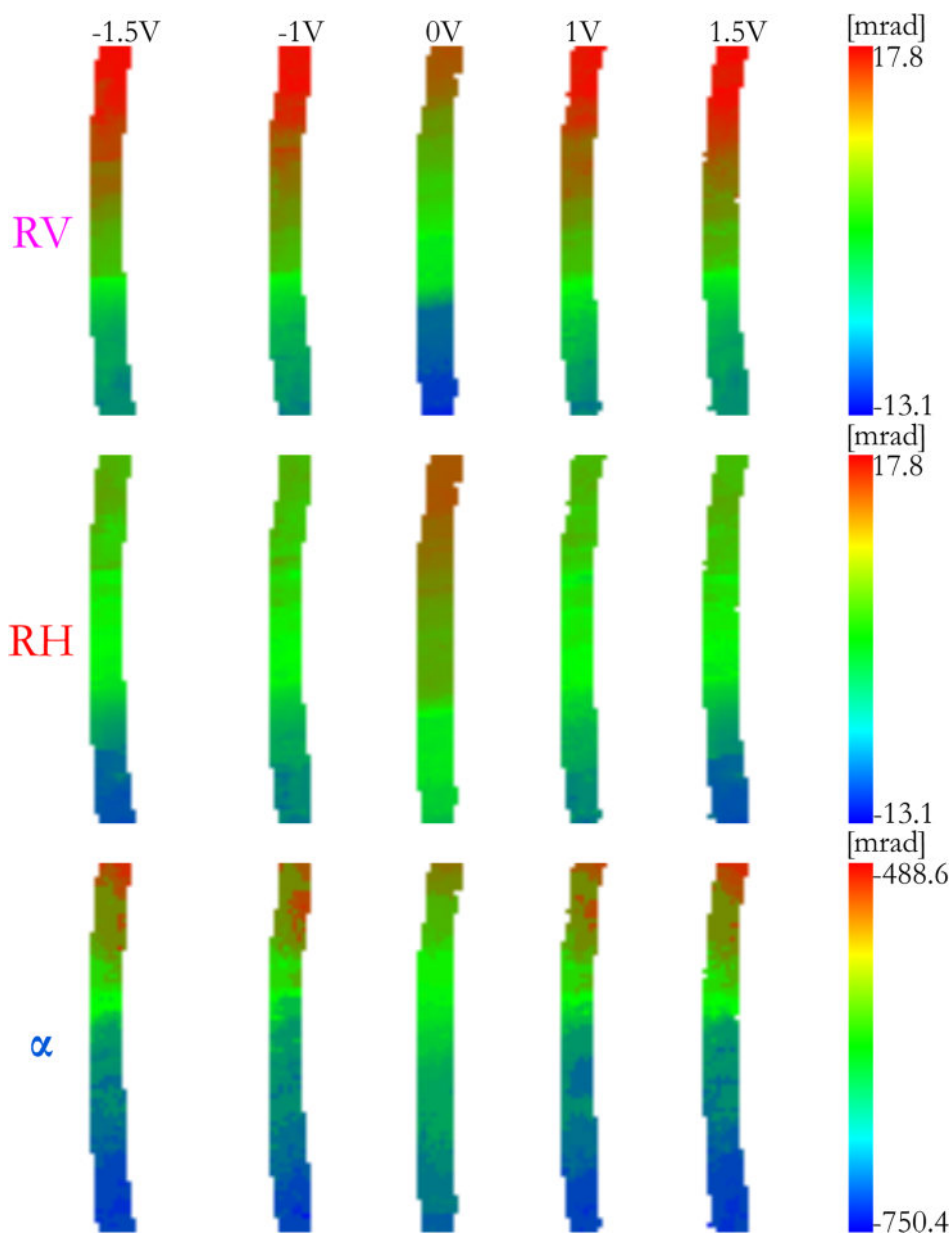
$$\rho = R \cdot \frac{\pi(d/2)^2}{l} \quad 6.5$$



Rys. 6.18 a) Obraz SEM ND ZnO po podłączeniu do ścieżek chipa wraz z powiększonym obszarem samego ND (górna część panelu). b) Zależność zmierzonego oporu w funkcji przyłożonego napięcia w TEM.

W równaniu 6.5 przybliżono kształt ND walcem. Wzięto również pod uwagę, że długość ND, którą faktycznie płynie mierzony prąd jest krótsza, niż odcinek materiału między kontaktami. Jest to spowodowane powstawaniem metalicznego halo wokół wolframowego kontaktu podczas nanoszenia ścieżki, co jest typowe dla techniki FIB. Ostatecznie, otrzymano wartość oporności właściwej $\rho = 2.9 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. Dla porównania, wartość ta dla czystego ZnO w postaci nanoprętów wysokiej jakości wynosi 0.7–1.4 $\Omega \cdot \text{cm}$ ¹⁹⁶. Z kolei M. Zhou z zespołem¹⁹⁷ porównują czyste ND ZnO oraz domieszkowane galem, przy czym oszacowali zawartość domieszki poniżej 1% atomowego. Autorzy wyznaczyli oporność niedomieszkowanych ND ZnO w granicach rzędu $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$, zaś po zbadaniu dziesiątek przypadków ND ZnO:Ga wyznaczyli

oni rezystywność rzędu $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Zmierzona wartość $2.9 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ mieści się więc pomiędzy raportowanymi wartościami oporności czystego ZnO a ZnO domieszkowanego galem na poziomie rzędu 1%, przy czym jest znacznie bliżej drugiego z przypadków. Można więc wywnioskować, że badane ND posiadają niewielką domieszkę galu, co jest wynikiem preparatyki FIB i implantowania jonów Ga spowodowanego użytkowaniem działa jonowego.

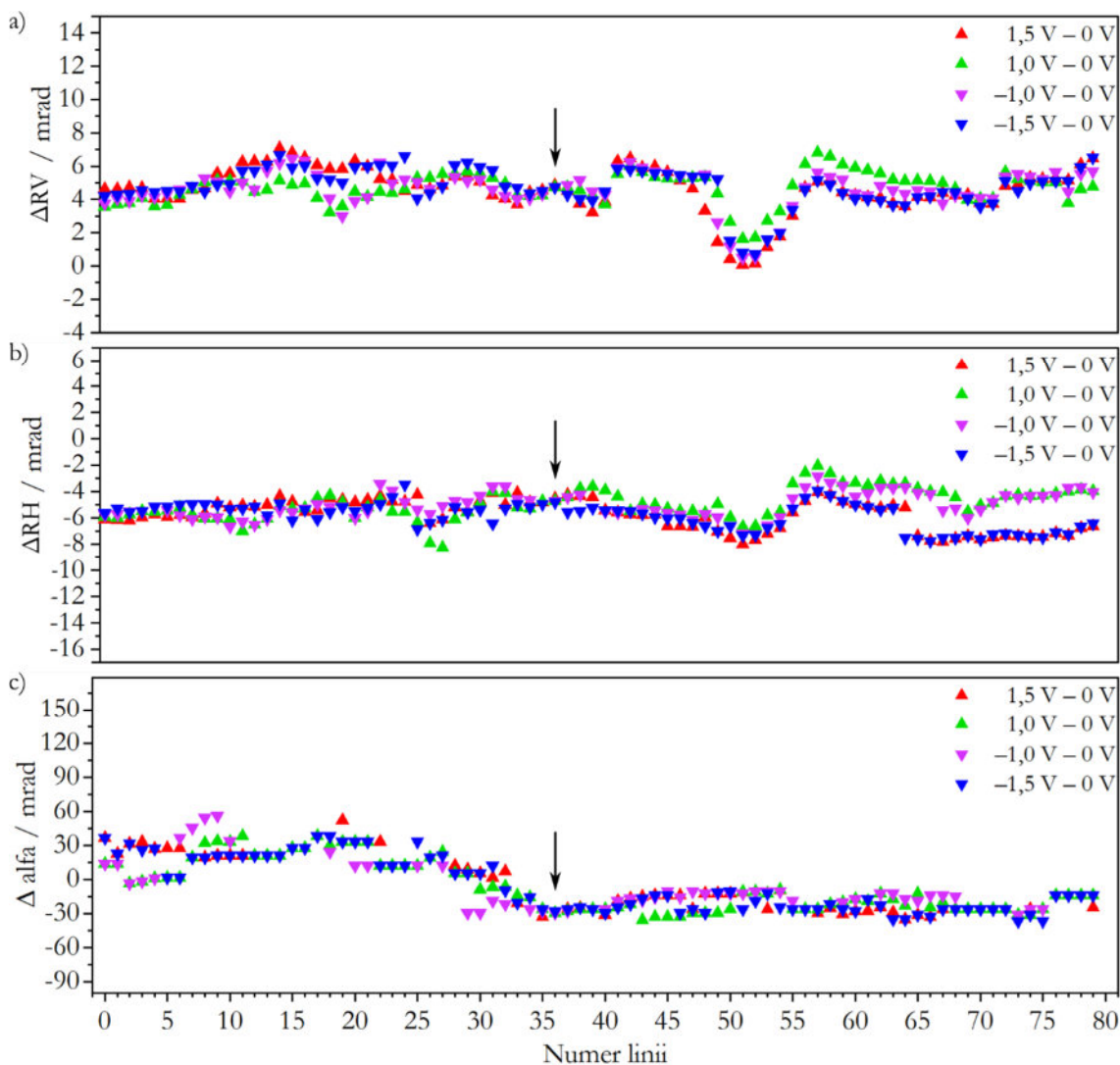


Rys. 6.19 Mapy obrazujące odkształcenie ND ZnO pod wpływem przyłożonego napięcia: -1.5V, -1V, 0V, 1V oraz 1.5V. Zestaw trzech kierunków odkształcenia RV, RH oraz α odpowiadają strzałkom na schemacie Rys. 6.15, kolejno: fioletowej, czerwonej i niebieskiej.

Wyniki pomiarów i analiz powyżej opisaną metodą przedstawia Rys. 6.19, gdzie zamieszczono mapy odkształcenia w trzech kierunkach przestrzennych: RV, RH oraz α dla pięciu różnych napięć: -1.5 V, -1.0 V, 0 V, +1.0 V oraz +1.5 V. Ponownie, widoczne odkształcenie spowodowane przyłożeniem napięcia nie jest duże, ale dostrzegalne. Można zauważyć symetrię względem znaku polaryzacji: mapy odnoszące się do stanów +1 V i -1 V oraz +1.5 V i -1.5 V są parami do siebie zbliżone. Najbardziej różniącym się stanem od pozostałych jest ten odpowiadający 0 V. Podobnie jak w przypadku przedstawionego ND podłączonego

dwupunktowo (Rys. 6.16, Rys. 6.17), już w stanie 0 V najsilniejsza deformacja ND jest w kierunku α .

Na podstawie danych zaprezentowanych na Rys. 6.19 w formie map obliczono średnie wartości parametrów RV, RH oraz α dla każdego wiersza mapy. Następnie, od średnich wartości w stanie polaryzacji odjęto analogiczne dane w stanie 0 V. Otrzymane różnice średnich wartości oznaczono jako: ΔRV , ΔRH oraz $\Delta\alpha$. Rys. 6.20 przedstawia wykresy tychże parametrów w funkcji numeru wiersza mapy: a) ΔRV , b) ΔRH oraz c) $\Delta\alpha$. Czarna strzałka wskazuje na punkty wykresów odpowiadające średniej z wierszy nr 37. Wówczas parametry ΔRV , ΔRH oraz $\Delta\alpha$ są takie same, niezależnie od polaryzacji, co świadczy o braku zmian w deformacji w tym obszarze ND pod wpływem przyłożonego napięcia innego niż stan 0 V.



Rys. 6.20 Wykresy różnic między średnimi wartościami parametrów, wyznaczonymi dla rzutów na kierunki [0001] (a) i $[1\bar{1}00]$ (b) oraz α (c), obliczone pomiędzy stanem polaryzacji a stanem 0 V.

Na wykresach można zauważyć, że punkty na wykresach odnoszące się do tej samej wartości bezwzględnej polaryzacji, czyli: -1.5 V i $+1.5$ V (niebieski, czerwony) oraz -1.0 V i $+1.0$ V (fioletowy, zielony) mają parami zbliżone wartości. Jest to najbardziej widoczne na panelu b),

szczególnie dla numerów linii powyżej 55. Obserwacja ta sugeruje, że wychylenia ND mogą być skorelowane z wartością napięcia, zaś nie ze znakiem polaryzacji.

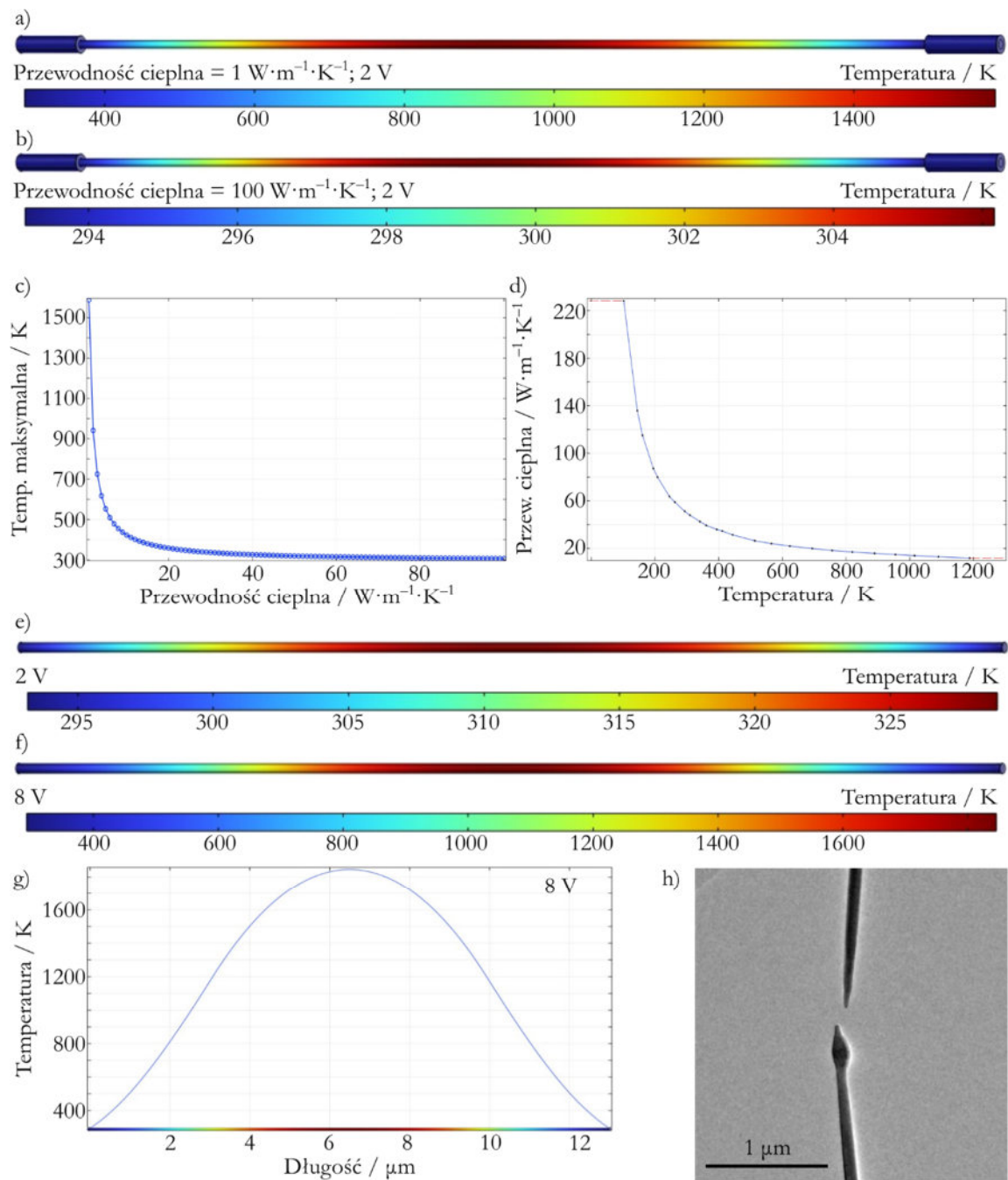
Najsilniejsze różnice odkształceń w poszczególnych kierunkach między przykładanymi napięciami wyznaczono analogicznie do równania 6.1 (średnica ND jest równa 160 nm):

- $\Delta 0001$: $d=0,16$ nm;
- $\Delta 11\bar{2}0$: $d=0,33$ nm;
- $\Delta\alpha$: $d=2,93$ nm.

6.4 Symulacje FEM

Zagadnienie temperatury w ND ZnO polaryzowanym napięciem elektrycznym przeanalizowano teoretycznie korzystając z symulacji FEM. Przewodność elektryczną materiału wyznaczono w rozdziale 6.3: $\sigma = 34.3$ S/cm. Na Rys. 6.21 a) oraz b) widoczny jest rozkład temperatury w ND powstały w wyniku przepływu prądu elektrycznego pod wpływem przyłożenia napięcia 2 V. Przyjęto dwustronne zamocowanie ND kontaktami wolframowymi o grubości 10 nm o przewodności cieplnej wynoszącej $174 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Panele a) i b) różni przyjęta przewodność cieplna ND ZnO. W literaturze raportowane są różne jej wartości. Przykładowo, autorzy artykułu¹⁹⁸ podają przewodność ZnO w temperaturze pokojowej jako $50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, zaś w pracy¹⁹⁹ raportowana jest wartość $100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, również w temperaturze pokojowej. Przewodność cieplna jest w ZnO wielkością anizotropową i można również znaleźć informacje, że wynosi ona: $44 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ wzdłuż [1000] i $62 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ wzdłuż [0001]^{198,200,201}. Jednocześnie, jak wynika z wykresu na panelu c) temperatura maksymalna na ND silnie zależy od wartości przewodności cieplnej. Ze względu na brak precyzyjnych i pewnych danych w tym zakresie, nie jest możliwe wiarygodne skorelowanie temperatury maksymalnej na ND w zależności od przyłożonego napięcia (płynącego prądu).

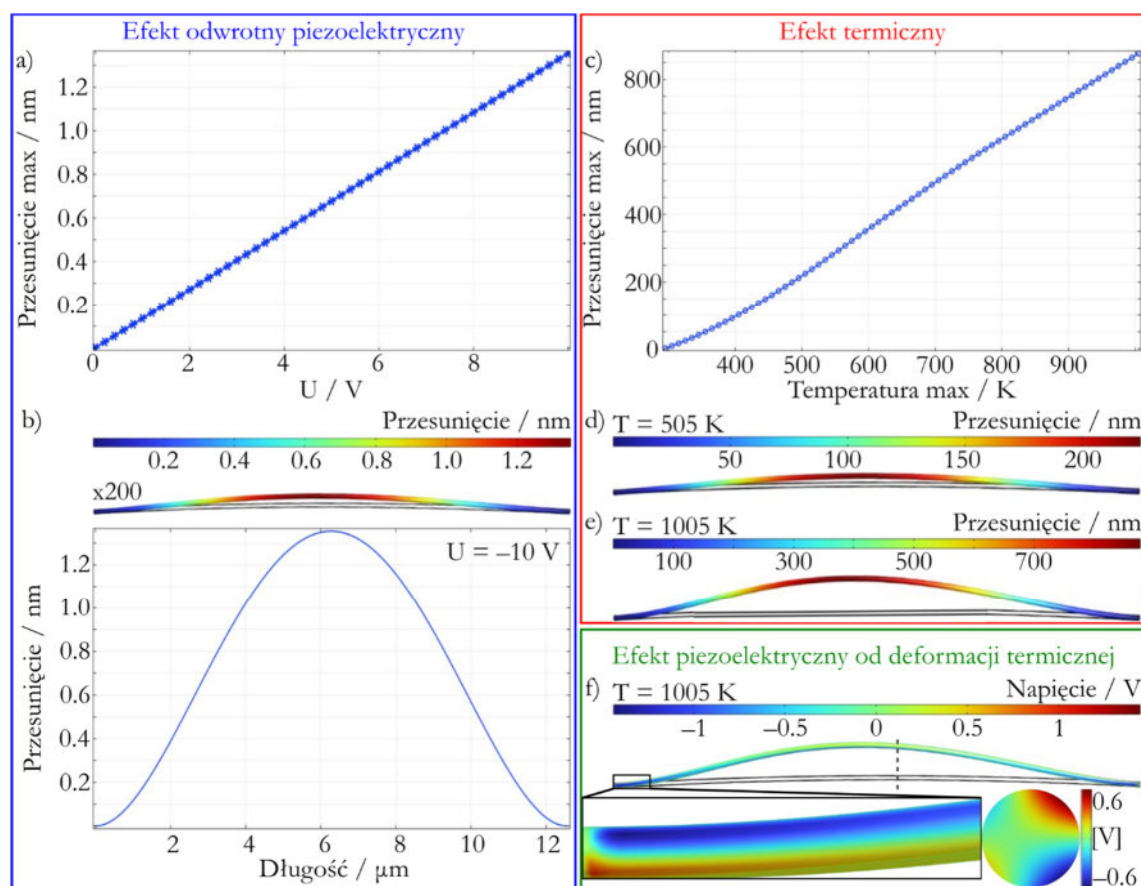
Przewodność cieplna zależna jest również od temperatury materiału (Rys. 6.21 d). Na potrzeby prezentowanej symulacji przyjęto, że w temperaturze pokojowej wynosi ona $50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Rozkład temperatury w ND pod wpływem napięcia e) 2 V i f) 8 V został przedstawiony z uwzględnieniem zmiennej wzdłuż ND przewodności cieplnej. Można zauważyć dużą rozbieżność temperatury maksymalnej w obu przypadkach polaryzacji: dla 2 V wyznaczono temperaturę nieznacznie wyższą od przyjętej temperatury otoczenia, czyli 329 K. Z kolei dla 8 V analogiczna wartość przekracza 1700 K. Wspólną cechą, niezależną od przyjętych wartości parametrów fizycznych (przewodności cieplnej i elektrycznej) jest profil temperaturowy, widoczny w skali barw na każdym z rysunków ND (Rys. 6.21 a, b, e, f) oraz na wykresie temperatury w funkcji odległości na ND (Rys. 6.21 g). Temperatura jest najniższa blisko kontaktów, zaś najwyższa na środku ND. Pokrywa się to z obserwacjami w eksperymencie: każdorazowo, gdy dochodziło do przepalenia ND, miało to miejsce na środku obiektu. Przykład obrazu TEM spalonego ND zamieszczono na Rys. 6.21 h), poszerzenie w dolnej części obiektu jest przetopieniem materiału.



Rys. 6.21 Symulacje FEM rozkładu temperatury w ND oraz wpływ na nią: a)–c) przewodności cieplnej; d)–f) napięcia elektrycznego; g) zależność temperatury od położenia na drucie dla napięcia 8 V; h) obraz TEM przedstawiający przetopiony na środku ND.

Rys. 6.22 składa się z trzech segmentów odpowiadających analizowanym efektom w ND: piezoelektrycznego odwrotnego (niebieska ramka), termicznego (czerwona) oraz piezoelektrycznego (zielona). Panele a)–b) przedstawiają wpływ efektu piezoelektrycznego na deformację, która jest rozumiana tu jako przesunięcie odpowiednich współrzędnych ND od osi c względem stanu sprzed wystąpienia efektu. Z Rys. 6.22 a) wynika, że maksymalne przesunięcie w ND jest bardzo małe i osiąga wartości rzędu 1 nm przy napięciu pojedynczych woltów. Zależność ta jest liniowa i rosnąca z wartością napięcia. Generowane przesunięcie, które powoduje wybrzuszenie ND obliczono jako współczynnik kierunkowy funkcji liniowej: 137,5 pm/V. Profil przesunięcia wzdłuż ND dla $U = -10 \text{ V}$ przedstawia Rys. 6.22 b), powyżej którego zamieszczono dwustukrotnie wzmocnioną deformację ND z przesunięciem w skali barw. Bardzo niewielki efekt znajduje potwierdzenie w literaturze, gdzie dla ND ZnO

współczynnik piezoelektryczny d_{33} wynosi: $0.4\text{--}9.5 \text{ pm/V}^{202}$, $\sim 9.2 \text{ pm/V}^{203}$, $7.5 \pm 0.6 \text{ pm/V}^{204}$, 11.8 pm/V^{205} lub 49.7 pm/V^{206} . Widoczny jest duży rozrzut raportowanych wartości, nawet o rząd wielkości. Cechą odróżniającą rozważane w niniejszej pracy ND od obiektów badanych w przytoczonych artykułach jest znacznie większa długość: przyjęto $13 \text{ }\mu\text{m}$, podczas gdy raportowane są maksymalnie dziesięciokrotnie krótsze objekty. Ponadto, rozważane ND są usztywnione, co powoduje ich wybrzuszenie, nie zaś ściskanie wzdłuż osi c. Z tego powodu wyznaczona wartość $137,5 \text{ pm/V}$ ma inny sens fizyczny, niż przytoczone współczynniki d_{33} . Porównanie to ma jednak sens, ponieważ oba są miarą tego samego zjawiska i należy przypuszczać, że rząd wielkości powinien być zbliżony.



Rys. 6.22 Wpływ efektu piezoelektrycznego odwrotnego na maksymalne przesunięcie osi ND w zależności od a) napięcia, b) położenia na ND. Wpływ efektu grzania na odkształcenie: c) wykres w funkcji temperatury maksymalnej; odkształcony ND w d) $T=505 \text{ K}$ i e) $T=1005 \text{ K}$. f) Deformacja ND spowodowana efektem piezoelektrycznym pod wpływem deformacji termicznej.

Z wykresu Rys. 6.22 c) maksymalnego przesunięcia od maksymalnej temperatury (na środku) ND wynika, że znaczenie rozszerzalności cieplnej jako powodu deformacji usztywnionego ND jest o około dwa rzędy wielkości większe, niż efekt piezoelektryczny odwrotny. Zdeformowany ND pod wpływem przykładowo wybranej temperatury maksymalnej wynoszącej 505 K (Rys. 6.22 d) oraz 1005 K (Rys. 6.22 e) jest wybrzuszony najsilniej na środku, najmniej zaś w pobliżu mocujących kontaktów. Należy zaznaczyć, że o ile w symulacjach FEM temperatura każdego elementu jest znana, o tyle charakter doświadczalny pomiarów *in-situ* TEM uniemożliwia zmierzenie takiego rozkładu temperatury wzdłuż ND. Obserwowane doświadczalne odkształcenie ND do kilku nm zestawione z powyżej przedstawionymi wynikami symulacji wskazują, że jego temperatura maksymalna nie powinna znacząco wzrosnąć. Nie jest możliwe wskazanie konkretnej wartości przez brak znajomości części parametrów fizycznych, np. przewodności cieplnej. Jednocześnie, obserwowane przepalenie ND po przyłożeniu kilku woltów (wartość ta zależy m.in. od średnicy ND) w pobliżu środka sugeruje, że lokalnie mogła

być znacznie wyższa, zbliżona do temperatury topnienia. Tę pozorną niezgodność można wyjaśnić następująco. W pobliżu środka ND odkształcenie jest największe, co może powodować występowanie lokalnych zmian pola elektrycznego w ND pod wpływem efektu piezoelektrycznego (podrozdział 6.5). Z kolei może to prowadzić do lokalnych zmian gęstości prądu, a co za tym idzie, do znacznych zmian temperatury.

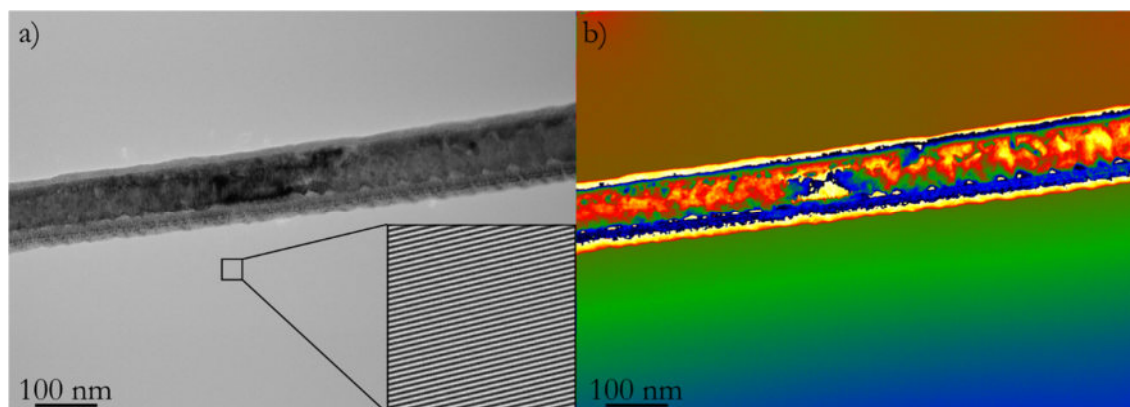
Oszacowano także potencjalny wpływ efektu piezoelektrycznego, co zostało przedstawione na Rys. 6.22 f). Wystąpienie deformacji, powodowanej także efektem termicznym, może być traktowane jako czynnik inicjujący wystąpienie efektu piezoelektrycznego. Dla przykładowej temperatury 1005 K pokazano wygenerowane pole elektryczne wewnątrz ND. Prowadzi ono do powstania różnicy potencjału ± 1.5 V. Wzdłuż rdzenia rozkład napięcia jest symetryczny względem środka ND, lecz znak potencjału elektrycznego jest przeciwny w przekroju poprzecznym. Przykład przekroju przez ND z miejsca zaznaczonego szarą przerywaną linią pokazano w prawym dolnym rogu Rys. 6.22 f).

Z jednej strony, w przypadku wymuszenia napięciowego efekt piezoelektryczny jest stale kompensowany przez SMU, z drugiej strony jednak w rzeczywistości ND ma bardziej złożone odkształcenie (wykazuje zdeformowanie w różnych kierunkach na całej długości) i można spodziewać się występowania lokalnych efektów tychże odkształceń. Przykładowo, wyboczenie ND w danym miejscu w jednym kierunku, zaś w innym miejscu – w przeciwnym kierunku, globalnie może dawać zerowe wygenerowane napięcie. Lokalnie jednak w takiej sytuacji mogą być generowane pola elektryczne w poprzek ND.

Jak wynika z symulacji FEM, przyłożenie napięcia do skontaktowanego ND ZnO, a w konsekwencji przepływu przez niego prądu elektrycznego, powoduje deformację dwójakiego pochodzenia: rozszerzalności termicznej materiału oraz zjawiska odwrotnego piezoelektrycznego. Powstała deformacja może lokalnie wymuszać zjawisko piezoelektryczne.

6.5 Holografia in-situ

Przygotowanie preparatu do badań holograficznych było analogiczne do pomiarów *in-situ* dyfrakcji w STEM, użyto jednak chipów innego producenta (Hummingbird), kompatybilnych z mikroskopem I2TEM.

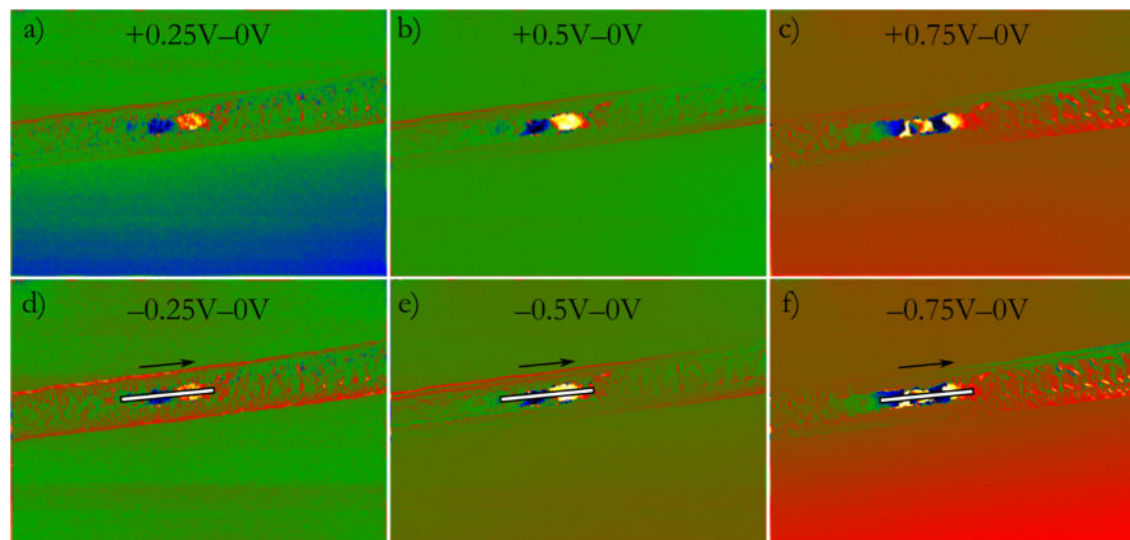


Rys. 6.23 a) Hologram ND1 wraz z przybliżonym obszarem z widocznymi prążkami oraz b) jego obraz fazowy.

Na Rys. 6.23 a) przedstawiono oryginalny hologram zawierający informacje niesione przez *central band* oraz dwa *side bandy*. Zbliżenie na obszar prążków w próżni znajduje się w prawym dolnym rogu obrazu. Brak obecności modulacji Fresnela prążków (ang. *Fresnel fringes modulation*) wynika z użycia systemu podwójnej bizprizmy²⁰⁷. Natomiast na panelu b) zamieszczono uzyskany z niego obraz fazowy nanodruta oznaczonego ND1, który w czasie rejestrowania hologramu był pod napięciem 0 V. Należy przez to rozumieć, że oba końce ND1 miały potencjał masy SMU.

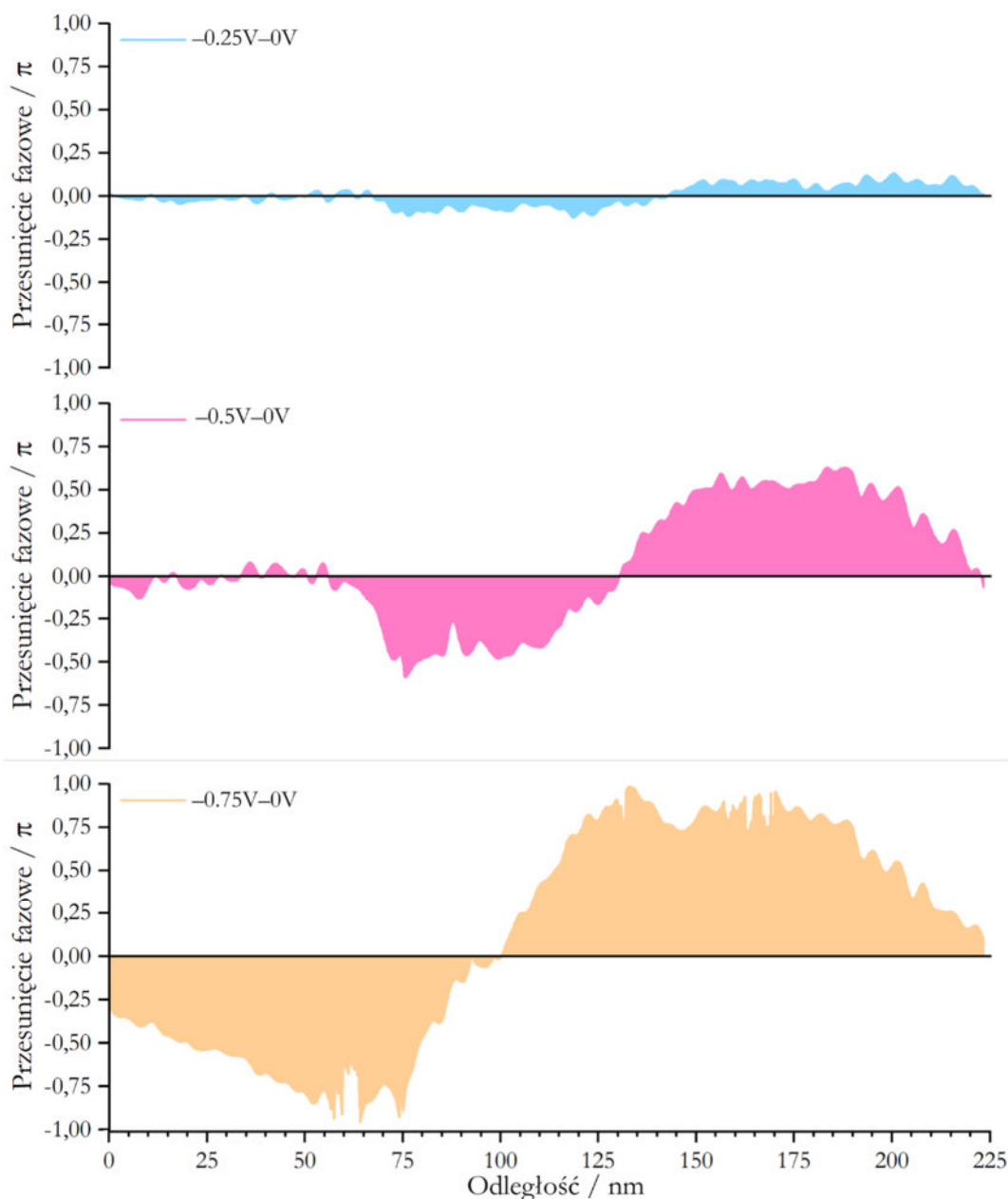
Można zauważyć, że powierzchnia ND1 nie jest gładka, co jest spowodowane jej zamorfizowaniem podczas czyszczenia skontaktowanego nanoobiekta na chipie plazmą tlenowo-argonową.

ND1 został poddany odkształceniu pośrednio wywołanemu przyłożeniem napięcia i dla każdego takiego stanu zarejestrowano hologram. Obliczono obrazy fazowe (zgodnie z opisem w rozdziale 4.1.7), a następnie od każdego z nich odjęto obraz fazowy ND1 w stanie 0 V. W ten sposób sprawdzono zmianę wywołaną odkształceniem, co zaprezentowano na Rys. 6.24.



Rys. 6.24 Obrazy różnic fazowych między stanem pod napięciem a stanem 0 V.

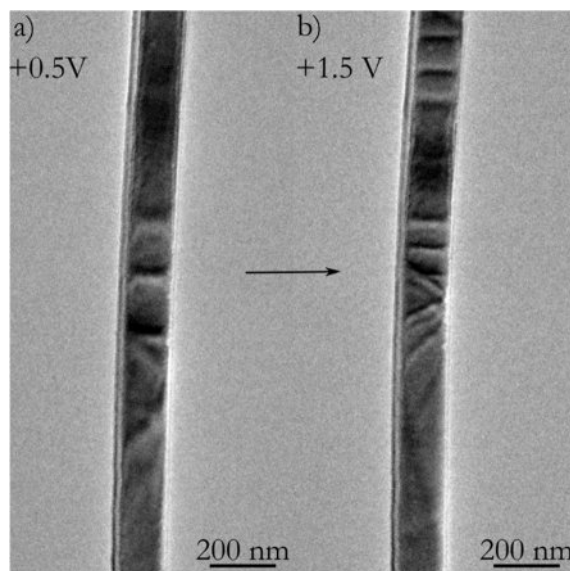
Warto zaznaczyć, że brzegi ND1 są widoczne po operacji odejmowania, ponieważ nie jest możliwe idealne zsuniecie obrazów po deformacji, czyli zmianie kształtu. Nie jest widoczne pole upływowe (ang. *leakage field*). Jego brak sugeruje, że powierzchnia ND1 w obserwowanym obszarze jest bardziej przewodząca i pełni rolę klatki Faradaya ekranującej pole wewnątrz materiału. Obserwacja ta pokrywa się z informacją o powierzchniowym wbudowaniu jonów galu przez FIB. Na każdym z obrazów fazowych zaobserwowano gwałtowną zmianę fazy w obrębie ND1, w jego środkowej części. Owa zmiana powiększała się w miarę wzrostu wartości napięcia (stopnia deformacji), co świadczy o tym, że narastała w miarę zwiększenia odkształcenia. Znak fazy nie uległ zmianie pod wpływem zmiany kierunku polaryzacji. Gdyby zmiana była ściśle związana z wytwarzanym polem elektrycznym w układzie (np. pochodzącym od elektrod), zmieniłaby znak wraz z polaryzacją. Z kolei rozszerzalność termiczna (także powodująca odkształcenie) nie zależy od znaku napięcia, a jedynie od jego wartości. Wytłumaczenia zjawiska należy więc upatrywać w zjawiskach powiązanych z deformacją ND, co z kolei może być powiązane z polami poprzecznymi wywołanymi rozciąganiem i ściskaniem wzdłuż kierunku [0001]. Pełne zrozumienie obserwacji wymagałoby jednak przeprowadzenia szeregu dodatkowych badań, wykraczających poza zakres pracy, stanowiących jednocześnie ciekawą perspektywę dla przyszłych eksperymentów.



Rys. 6.25 Profile zmiany fazy wzdłuż zaobserwowanej zmiany fazy w ND1 dla napięć po odjęciu stanu 0 V: -0.25 V (niebieskie pole), -0.5 V (różowe pole) oraz -0.75 V (pomarańczowe pole). Wykresy odnoszą się obszarów zaznaczonych czarno-białymi ramkami na Rys. 6.24.

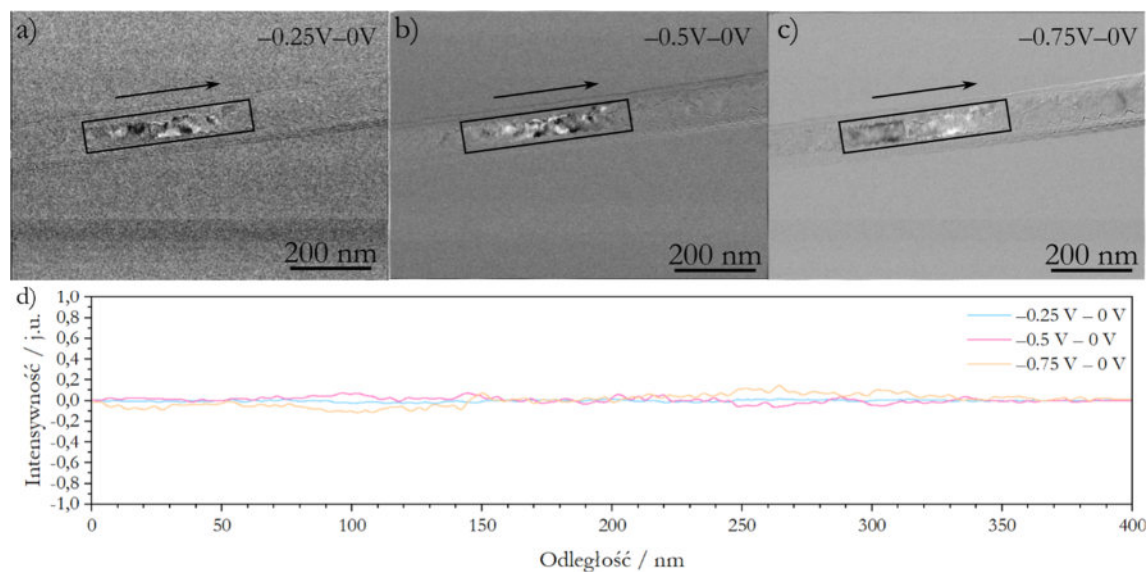
Koniecznym jest wytłumaczenie kwestii tzw. *unwrappingu* (uciąglenia) fazy. Podczas obliczania obrazu fazowego pojawiają się uskoki fazy nie mające znaczenia fizycznego, a są jedynie artefaktem matematycznym wynikającym z faktu, że funkcja cosinus jest okresowa. Przykładowo, $\cos(\varphi) = \cos(2\pi + \varphi)$, co na obrazie wyrażonym w radianach może powodować uskoki. Zwyczajowo stosuje się procedurę *unwrappingu* fazy, jednak nie w każdym przypadku obrazu dwuwymiarowego jest to możliwe. Taka sytuacja ma miejsce w przypadkach Rys. 6.24 c) i f) odnoszących się do napięcia $+0.75$ V i -0.75 V. Procedura uciąglenia fazy jest z kolei zawsze możliwa w przypadku danych jednowymiarowych – profilu jak na Rys. 6.25. Profile intensywności wzdłuż czarnych ramek z białym wypełnieniem zaznaczonych na Rys. 6.24 zostały zaprezentowane dla napięć -0.25 V, -0.5 V oraz -0.75 V. Dla przejrzystości ograniczono prezentację wyników jedynie dla ujemnych napięć, ponieważ nie zauważono istotnej różnicy w analizie po zmianie znaku polaryzacji. W każdym przypadku długość profilu jest taka sama, podobnie jak zakres fazy na osi rzędnych ($-\pi, +\pi$). W miarę narastania wartości

bezwzględnej napięcia, a więc stopnia deformacji, zwiększa się pole pod krzywą wartości zmian fazy, obszar zmiany fazy (długość tej zmiany na profilu) a także nachylenie krzywej. Ponadto, środek uskoku fazy sukcesywnie przesuwa się w lewą stronę, co wyklucza z kolei powiązanie efektu z uszkodzeniem próbki w tym miejscu. We wszystkich przypadkach nie zmienia się znak zmian fazy, tzn. po lewej części ND1 zmiana fazy jest ujemna, zaś po prawej – dodatnia.



Rys. 6.26 Zmiana kontrastu dyfrakcyjnego przykładowego ND pod wpływem deformacji spowodowanej przyłożeniem różnej wartości napięcia (+0.5 V i +1.5 V).

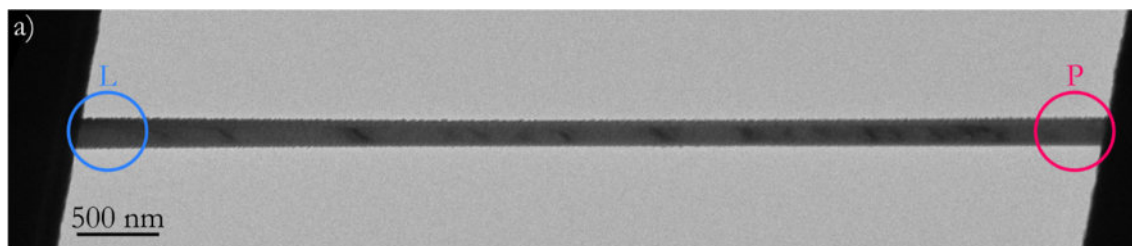
Spodziewane jest, że kumulacja ładunku związanego z odkształceniem koreluje z kontrastem dyfrakcyjnym. Silny wpływ deformacji na kontrast dyfrakcyjny był wielokrotnie obserwowany podczas testów elektrycznych w TEM, np. dla ND pokazanego na Rys. 6.26. Kontrast wpływa na obraz fazowy i należy porównać zmiany w fazie ze zmianami w amplitudzie. W tym celu wykonano następującą procedurę: na podstawie hologramów obliczono obrazy amplitudowe dla każdego z analizowanych napięć, następnie unormowano je, po czym od każdego tak otrzymanego obrazu odjęto obraz odpowiadający 0 V. Ponownie ograniczono się do zaprezentowania obrazów dla: -0.25 V, -0.5 V i -0.75 V (Rys. 6.27).



Rys. 6.27 Obrazy różnic amplitudy przyłożonych napięć: a) -0.25 V – 0 V, b) -0.5 V – 0 V, c) -0.75 V – 0 V. Panel d) przedstawia profile intensywności wzdłuż zaznaczonych czarnych ramek na obrazach a)–c).

Zaobserwowano zmianę kontrastu w obszarze zmiany fazy w ND1, jednak w obrazach amplitudowych nie odzwierciedla ona trendów obserwowanych w obrazach fazowych. Obszar zmian amplitudy nie odpowiada rozmiarowi obszaru zmian fazy. Ponadto, wartości zmian amplitudy mają niewielkie wartości (są rzędu kilku %).

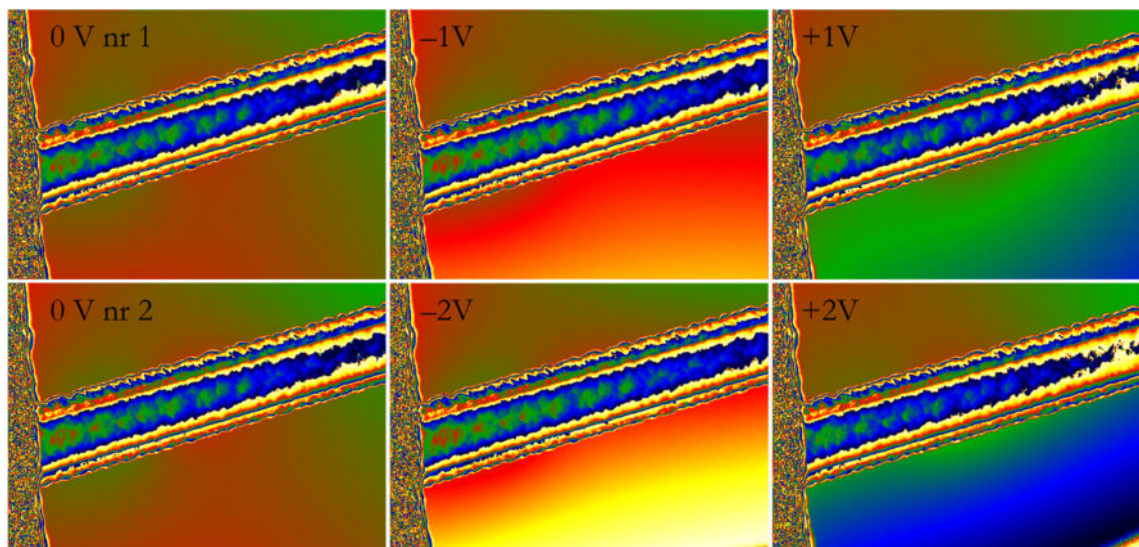
Z powyższych obserwacji wynika, że efekt rozszerzalności termicznej (niezależny od znaku polaryzacji) zdaje się być przeważającym nad odkształceniem powodowanym przez zjawisko piezoelektryczne odwrotne w badanym obszarze środka ND.



Rys. 6.28 Obraz ND2 wykonany w małym powiększeniu, przedstawiający całość ND2 nad próżnią między dwoma elektrodami chipa. Zaznaczono obszary dalszych analiz (L i P).

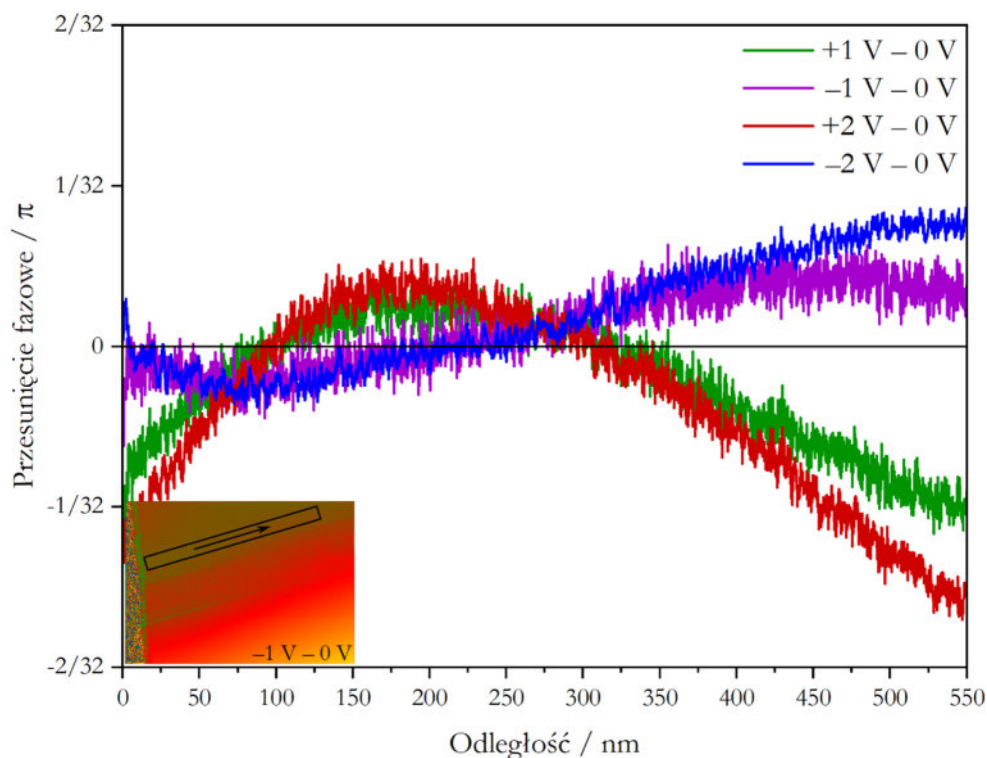
Przeprowadzono także badania holograficzne innego nanodruta (ND2) o średnicy ok. 150 nm. Sprawdzone obszary blisko podłączenia z elektrodami, oznaczone jako lewa (L) oraz prawa (P) strona – Rys. 6.28. Porównano zmiany w próżni wywołane przykładanym napięciem, prowadzącym do odkształcenia.

Na Rys. 6.29 przedstawiono obrazy fazowe ND2 (L) pod różnym napięciem: -1 V, -2 V, $+1$ V, $+2$ V. Zarówno przed, jak i po wykonaniu serii wykonano hologram w stanie 0 V, po czym sprawdzono, że są takie same, co pozwala na traktowanie punktów pomiarowych (hologramów) niezależnie, bez uwzględniania historii przykładanego napięcia. Obrazy na Rys. 6.29 nie zostały poddane procesowi *unwrappingu* w celu ukazania nawet subtelnych zmian w próżni.



Rys. 6.29 Obrazy fazowe ND2 z lewej strony pod napięciem: 0 V (nr 1), -1 V, -2 V, $+1$ V, $+2$ V, 0 V (nr 2).

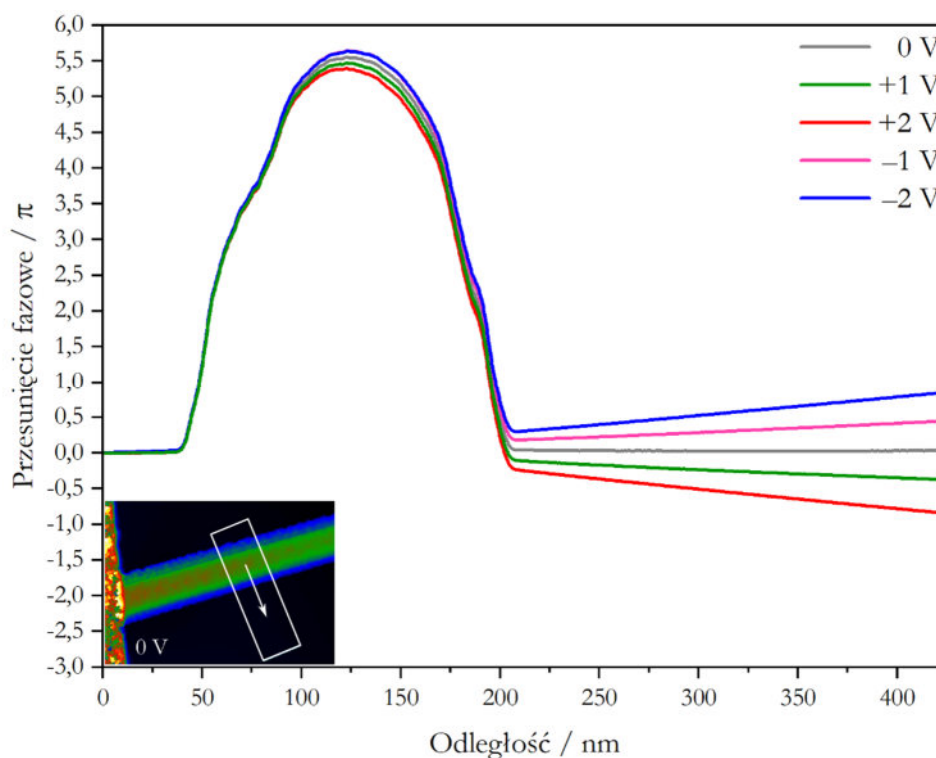
Następnie, od obrazów fazowych odpowiadających niezerowemu napięciu odjęto obraz 0 V, co pozwoliło zbadać różnice w stanie ND2 wywołane wyłącznie przyłożonym napięciem (odkształceniem). Dla każdego z czterech stanów odpowiadających zadanym napięciom (-1 V, $+1$ V, -2 V, $+2$ V) poprowadzono profil w próżni wzdłuż górnej krawędzi ND2. Położenie oraz kierunek profilu zaznaczono na przykładzie obrazu -1 V – 0 V, zamieszczonego w lewym dolnym rogu Rys. 6.30.



Rys. 6.30 Wykres zależności przesunięcia fazowego wzdłuż profilu ND2 (L) w próżni dla różnych napięć. W dolnym lewym rogu zamieszczono przykładowy obraz różnicowy: $-1\text{ V} - 0\text{ V}$ wraz z zaznaczoną ramką profilu.

Z analizy profili można wywnioskować, że wzdłuż ND2 (L) pojawia się nietypowe zachowanie przesunięcia fazowego w próżni, które ma charakter oscylacyjny. Krzywe pochodzące od polaryzacji dodatnich znajdują się w przeciwfazie względem polaryzacji ujemnych. Należy tu podkreślić, że zostały wykluczone czynniki takie jak związane z aparaturą (poprzez zastosowanie referencyjnego hologramu), czy związane z wpływem potencjału elektrycznego od pobliskich elektrod (przeprowadzono badania próżni w pobliżu elektrod, ale w oddaleniu od ND – otrzymano zerowy gradient potencjału). Szczegółowa analiza ilościowa Rys. 6.30 wiązałaby się z istotnym błędem ze względu na niewielkie wartości sygnału. Należy jednak odnotować obecność zaburzeń wykazujących zależność od znaku polaryzacji. Warto dodać, że w przeciwieństwie do zaobserwowania skumulowanego ładunku w ND1 (Rys. 6.24), gdzie zmiana fazy była rzędu $\pm\pi$, oscylacje na Rys. 6.30 są zbliżone do $\pm\pi/32$. Można to wytłumaczyć faktem, że ND na środku jest znacznie bardziej swobodny, a co za tym idzie – mocniej odkształczony, niż blisko mocowania.

Sprawdzono również jak zmienia się potencjał elektryczny w próżni w funkcji odległości od ND2. W tym celu sporządzono profile w poprzek obiektu, który miał takie samo położenie dla każdego z rozpatrywanych obrazów – Rys. 6.31. Obrazy fazowe zostały uprzednio poddane procesowi *unwrappingu*, dzięki czemu możliwe stało się przeanalizowanie obszaru profilu wewnątrz ND2. Lewa strona wszystkich krzywych jest wypłaszczona i równa 0, co wynika ze zdefiniowania referencji w obszarze ponad ND2. Następnie widoczny jest paraboliczny kształt, odpowiadający obszarowi wewnątrz ND2. Każda z parabol na Rys. 6.31 ma ramiona skierowane w dół, czyli ujemny współczynnik kierunkowy. Świadczy to o dodatnim całkowitym przesunięciu fazy po przejściu elektronu przez preparat, co z kolei wynika z dominującego wkładu dodatniego MIP na przesunięcie fazy. Warto zwrócić uwagę na zachowanie próżni wokół ND2 po prawej stronie wykresu, a więc poza referencyjnym obszarem. W przeciwieństwie do obrazowanego obszaru środka ND1, tym przypadku nie widać ekranowania ładunku, tylko pole upływu – potencjał elektryczny w próżni wokół obiektu.



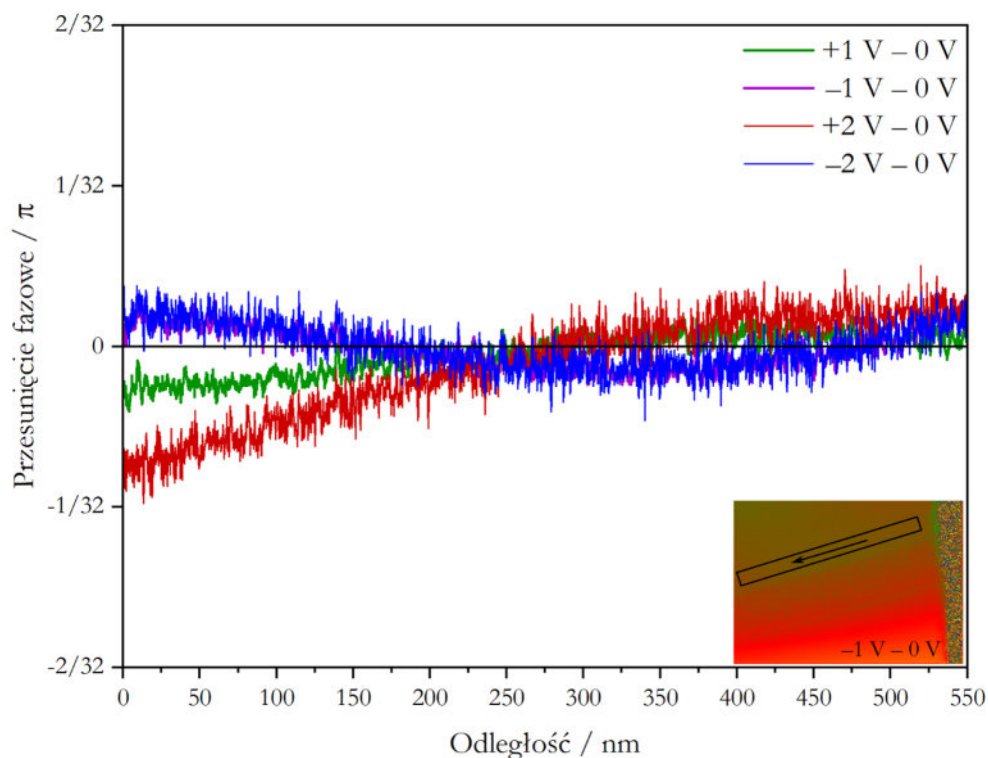
Rys. 6.31 Profil w poprzek ND2 na podstawie uciągniętego obrazu fazowego zaprezentowany dla napięć: -2 V , -1 V , 0 V , $+1\text{ V}$ oraz $+2\text{ V}$. Obszar i kierunek profilu (biała ramka) jak na przykładowym obrazie fazowym 0 V w lewym dolnym rogu.

Zaobserwowane liniowe przesunięcia fazowego wykazują symetrię względem stanu 0 V , zaś dane dopasowano za pomocą funkcji liniowych, których współczynniki kierunkowe a zamieszczono w Tab. 6.2. Obliczono także projekcję liniowej gęstości ładunku λ , zgodnie ze wzorem 4.38 wyprowadzonym w części teoretycznej (w podrozdziale 4.1.7). Wykres sporządzony na podstawie Tab. 6.2 wraz z komentarzem zamieszczono w zestawieniu z analogicznymi danymi ND2 po prawej stronie na Rys. 6.34.

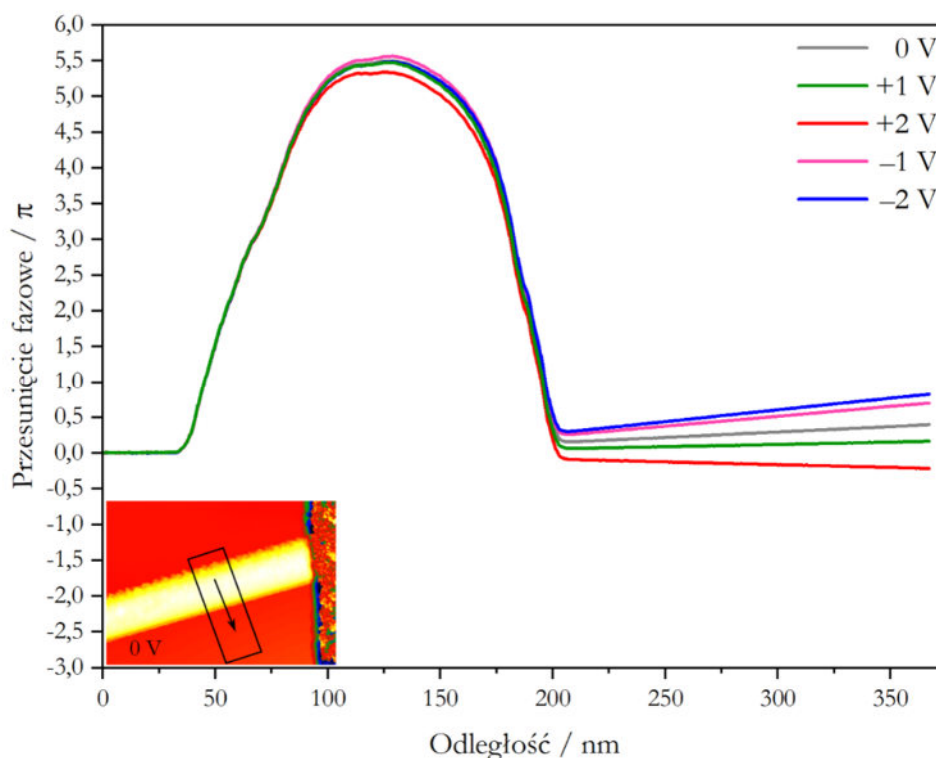
	$-2\text{ V}-0\text{ V}$	$-1\text{ V}-0\text{ V}$	$0\text{ V}-0\text{ V}$	$+1\text{ V}-0\text{ V}$	$+2\text{ V}-0\text{ V}$
Wsp. a [rad/nm]	$0,00817\pm 1\text{E}-6$	$0,00402\pm 8\text{E}-7$	0	$-0,00371\pm 1\text{E}-6$	$-0,0087\pm 1\text{E}-6$
λ [mC/nm]	$11,08\pm 1\text{E}-3$	$5,46\pm 8\text{E}-4$	0	$-5,03\pm 1\text{E}-3$	$-11,81\pm 1\text{E}-3$

Tab. 6.2 Współczynniki kierunkowe a dopasowań funkcji liniowych do fragmentów krzywych przesunięć fazowych odpowiadających próżni po prawej stronie wykresu na Rys. 6.31 oraz na ich podstawie obliczona projekcja liniowej gęstości ładunku λ (ND2 po lewej stronie).

Analogicznie do powyżej przedstawionego postępowania przeanalizowano hologramy zarejestrowane po prawej stronie ND2.



Rys. 6.32 Wykres zależności przesunięcia fazowego wzdłuż profilu ND2 (P) w próżni dla różnych napięć. W dolnym prawym rogu zamieszczono przykładowy obraz różnicowy: $-1\text{ V} - 0\text{ V}$ wraz z zaznaczoną ramką profilu.



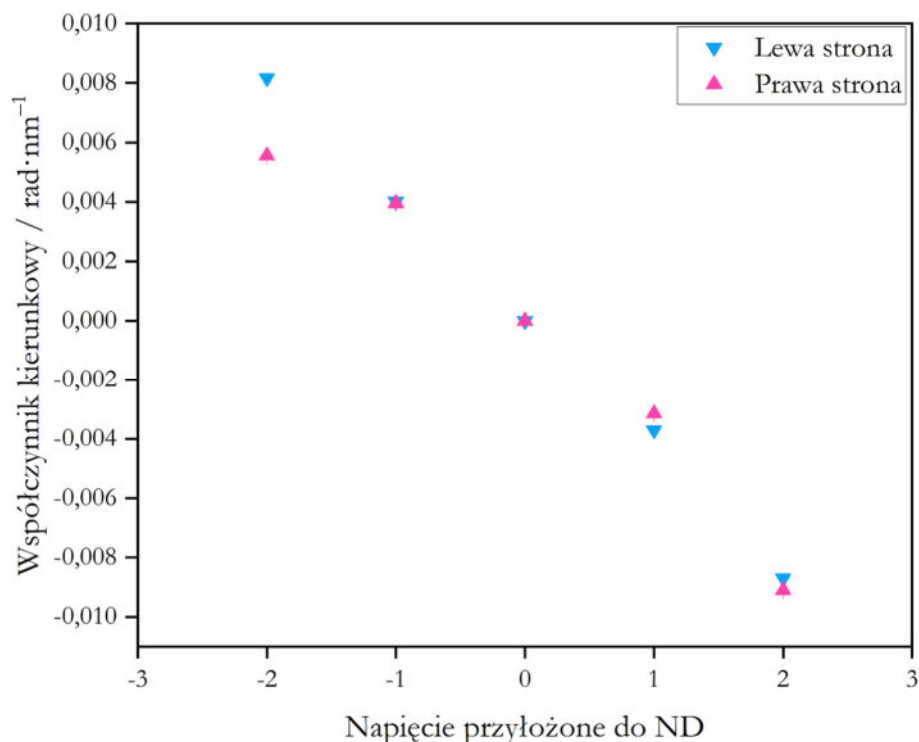
Rys. 6.33 Profil w poprzek ND2 po prawej stronie na podstawie uciągniętego obrazu fazowego zaprezentowany dla napięć: -2 V , -1 V , 0 V , $+1\text{ V}$ oraz $+2\text{ V}$. Obszar i kierunek profilu (czarna ramka) jak na przykładowym obrazie fazowym 0 V w lewym dolnym rogu.

Podobnie jak w przypadku lewej strony ND2 zaobserwowano niewielkie oscylacje przesunięcia fazowego w próżni w pobliżu ND2, wzdłuż jego brzegu. W tym przypadku również widoczne jest, że znak przesunięcia fazowego oscylacji zależy od kierunku polaryzacji ND. Profil w

poprzek ND2 po prawej stronie został zamieszczony na Rys. 6.33. Zachowanie próżni w pobliżu ND2 po stronie oddalonej od obszaru referencyjnego ma już nachylenie w stanie 0 V. Wyznaczono współczynniki dopasowań liniowych do części profili odpowiadających próżni na dole ND2 po odjęciu stanu 0 V (Tab. 6.3).

	-2 V- 0 V	-1 V- 0 V	0 V-0 V	+1 V- 0 V	+2 V- 0 V
Wsp. a [rad/nm]	0,00556±1E-6	0,00396±8E-7	0	-0,00314±1E-6	-0,00911±1E-6
λ [mC/nm]	7,54±1E-3	5,37±8E-4	0	-4,26±1E-3	-12,36±1E-3

Tab. 6.3 Współczynniki kierunkowe a dopasowań funkcji liniowych do fragmentów krzywych przesunięć fazowych odpowiadających próżni po prawej stronie wykresu na Rys. 6.33 oraz na ich podstawie obliczona projekcja liniowej gęstości ładunku λ (ND2 po prawej stronie).



Rys. 6.34 Współczynnik kierunkowy dopasowania do prostej przesunięcia fazowego w próżni w funkcji napięcia ND2 po prawej i lewej stronie.

Współczynniki dopasowań pokazanych na Rys. 6.34, a więc nachylenia prostych w próżni wykazują inne zachowanie po prawej i po lewej stronie ND2. Druga pochodna przesunięcia fazowego po położeniu jest proporcjonalna do gęstości ładunku, w przypadku prostych równa się ona zero, co zgadza się z faktem, że rozważany jest obszar próżni. Pomimo, że w próżni nie ma ładunków, widoczne jest przesunięcie fazy elektronów pod wpływem potencjału pobliskiego preparatu. Rosnące proste (-2 V, -1 V), oznaczają ujemne źródło ładunku, zaś malejące (+2 V, +1 V) dodatnie, ponieważ:

$$\nabla\theta(r) < 0 \rightarrow V < 0 \rightarrow E_r = -\nabla V > 0 \quad 6.6$$

$$\nabla\theta(r) > 0 \rightarrow V > 0 \rightarrow E_r = -\nabla V < 0 \quad 6.7$$

gdzie r – kierunek wzdłuż profilu.

Ponadto, przedstawione wartości projekcji liniowej gęstości ładunku λ w Tab. 6.2 i Tab. 6.3 stanowią ilościową obserwację kumulacji ładunku na brzegach ND. Obliczenia te, wykonane w oparciu o prawo Gaussa, pogłębiają wiedzę na temat efektów związanych z polaryzowaniem

ND ZnO i dają szerokie pole do kontynuowania badań nad piezoelektrycznością w ilościowy sposób w skali nano.

Inną obserwacją płynącą z Rys. 6.34 jest inny charakter zmian przesunięcia fazowego w próżni pod wpływem przykładania napięcia, a w konsekwencji nagromadzenia ładunku. Po lewej stronie ND zmiany są wyraźnie liniowe (niebieskie trójkąty), zaś z prawej (różowe trójkąty) tracą liniowy charakter. Warto przypomnieć, że efekt piezoelektryczny odwrotny (wymuszenie odkształcenia) ma liniowy charakter deformacji od napięcia. Z kolei deformacja pod wpływem rozszerzalności cieplnej jest powodowana nieliniowym wzrostem temperatury z napięciem, więc deformacja powodowana grzaniem nie jest liniowa. Można wysnuć wniosek, że po lewej stronie wymuszenie deformacji wynika z efektu piezoelektrycznego odwrotnego, zaś po prawej – jest mieszane.

Można poczynić ciekawą obserwację w oparciu o profile wzdłuż ND w próżni (Rys. 6.30, Rys. 6.32). Widoczne oscylacje przesunięcia fazowego są silniejsze po lewej stronie ND, niż prawej, ale mają taki sam charakter. Może to świadczyć o ich powiązaniu z efektem odwrotnym piezoelektrycznym, a nie rozszerzalności termicznej lub o konieczności wykonywania pomiarów w odpowiednio niskich temperaturach, aby móc je obserwować. Bezsporne potwierdzenie kwestii subtelnych oscylacji wymagałoby jednak pogłębienia badań i należy je interpretować jako obiecującą przesłankę, nie dowód.

6.6 Wnioski z rozdziału

- Eksperymentalnie wyznaczone odkształcenie ND pod wpływem napięcia elektrycznego ma niewielkie wartości. Prowadzi ono do wyboczeń dochodzących do kilku nm.
- Na podstawie analiz symulacji FEM oraz informacji eksperymentalnej (z map 4DSTEM) o wielkości deformacji, stwierdzono że odkształcenie jest powodowane zarówno efektem piezoelektrycznym odwrotnym, jak i rozszerzalnością termiczną.
- Przy pomocy techniki holografii, zauważono lokalne nagromadzenia ładunku elektrycznego wewnątrz ND. Zaproponowano wyjaśnienie tego zjawiska oparte na odkształceniu ND. Obliczono wartości projekcji liniowej gęstości ładunku λ w funkcji napięcia.
- Dopiero dzięki użyciu holografii elektronowej możliwe było potwierdzenie dwojakiej przyczyny odkształcenia: w związku z efektem piezoelektrycznym odwrotnym oraz termicznym.
- Obserwacje te uwiarygodniają przedstawioną hipotezę, która tłumaczy spalanie ND w niskich temperaturach. Jej głównymi założeniami są: obniżenie temperatury topnienia w skali „nano” oraz lokalne zwiększanie gęstości prądu (powodującego grzanie) pod wpływem efektu piezoelektrycznego, obserwowanego w holografii.
- Mierzone eksperymentalnie wartości korelują z rzędem wielkości wynikającym z symulacji FEM.

7. Charakteryzacja otoczek Fe-Ga

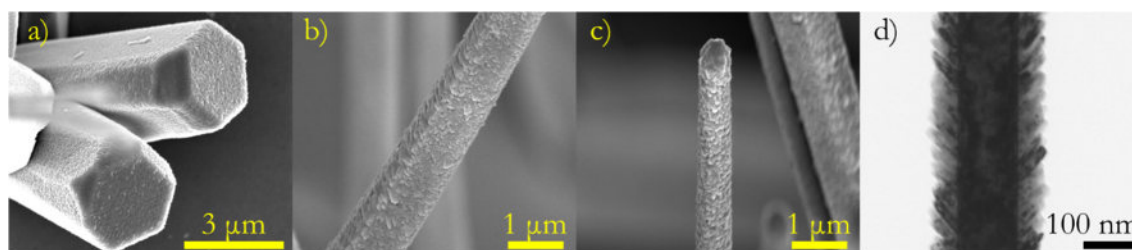
Otoczki ND zostały wykonane techniką rozpylania magnetronowego przez mgr. Michała Chojnackiego, obiekty typu rdzeń-otoczka nazywane są hybrydowymi (H-ND). Na etapie badań otoczki korzystano z rdzeni otrzymanych w wyniku zoptymalizowanego uprzednio procesu karbotermalnego.

Przedstawione w pracy H-ND (Tab. 7.1) zostały wykonane w warunkach wysokiej próżni ($5 \cdot 10^{-9}$ mbar). Przed rozpoczęciem procesu, podłoże z ND ZnO (rdzeniami) zostało odgrzane do temperatury 100 °C w komorze próżniowej w celu oczyszczenia preparatu. Podczas osadzania Fe-Ga stolik z zamocowanym preparatem obracał się, aby rozpylany materiał osadzał się równomiernie.

Etykieta	Moc magnetronu	Czas osadzania otoczki	Grubość nominalna	Przykrywka	Czas osadzania przykrywki
A	50 W	15 min	20 nm	Pt 5 nm	2,5 min
B	50 W	32 min	60 nm	Pt 3 nm	0,5 min
C	50 W	32 min	60 nm	Al 4 nm	2 min
D	75 W	66 min	60 nm	Al 5 nm	4 min
E	100 W	49 min	60 nm	Al 4 nm	4 min

Tab. 7.1 Zestawienie wybranych procesów hodowania otoczek żelazo-gal techniką osadzania magnetronowego.

Do stosowania techniki rozpylania magnetronowego używano targetu wykonanego ze stopu żelazo-gal o nominalnym składzie 81% Fe i 19 % Ga (proc. at.), co zostało potwierdzone badaniami EDX targetu przy użyciu mikroskopu SEM. Po uśrednieniu wyników z pięciu pomiarów spektrum w różnych obszarach targetu wyznaczono następujący skład: 80,96 % Fe i 19,04 % przy odchyleniu standardowym 0,09. Po osadzeniu otoczki na rdzeniach osadzona została również cienka (3–5 nm) warstwa zabezpieczająca Fe-Ga przed utlenianiem. Proces napylenia przykrywki miał miejsce bezpośrednio po napyleniu Fe-Ga, bez otwierania komory urządzenia.



Rys. 7.1 Zdjęcia SEM próbki E na przykładzie H-ND o a) dużej, b) pośredniej i c) małej średnicy. W każdym przypadku widoczna jest otoczka o nieregularnej powierzchni. d) Obraz TEM w jasnym polu z widoczną strukturą „piór” otoczki.

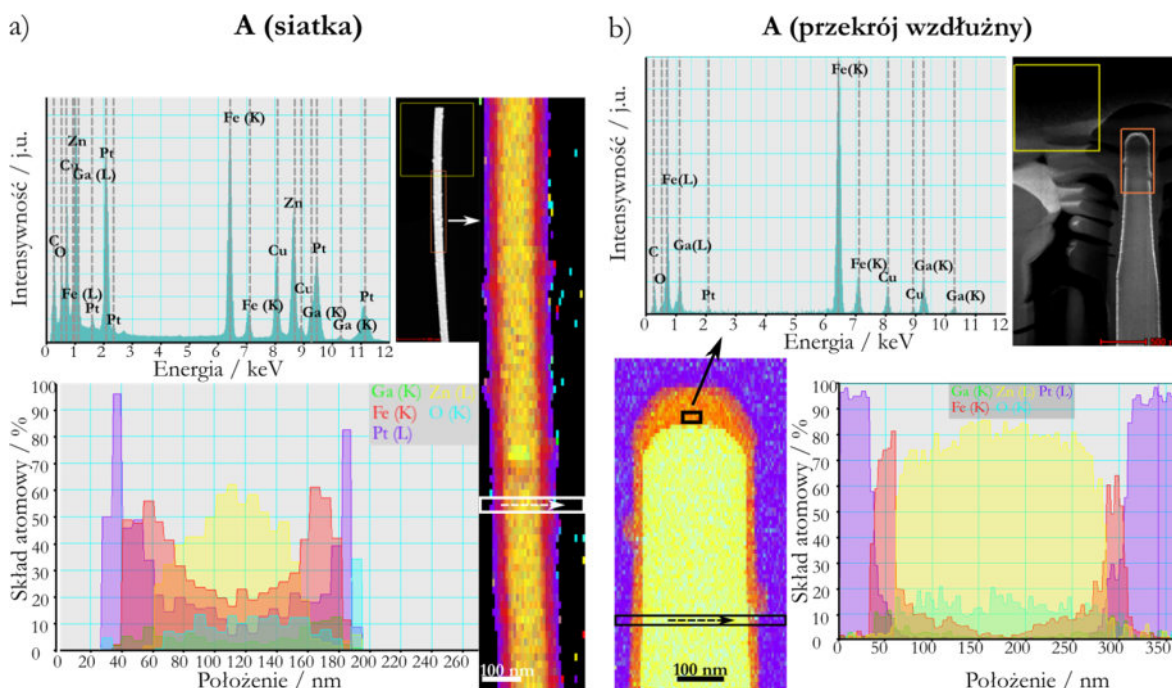
Na Rys. 7.1 zamieszczono obrazy SEM H-ND na podłożu. Przedstawiono przykłady obiektów znalezionych na podłożu różniących się średnicą: panel a) przedstawia szerokie słupki, b) obiekt pośredni i c) ND. Pomimo, że większość ND ma orientację pionową, stwierdzono występowanie również pochylonych struktur. Obserwowana otoczka ma chropowatą powierzchnię. Na obrazie TEM wykonanym w jasnym polu (panel d) widoczna jest charakterystyczna morfologia ziaren otoczki, przypominająca odchylone „pióra”.

7.1 Analiza EDX

Celem badań składu EDX jest jakościowe zbadanie napyłanego materiału, jego jednorodności i oszacowanie składu. Przyjęto dwojakié podejście do wykonywania preparatu do badania składu techniką EDX w mikroskopie TEM w trybie skaningowym:

- Badano obiekty rozmieszczone na miedzianych siatkach; wówczas cały obiekt jest prześwietlany przez wiązkę elektronową. Wadą tego podejścia jest zmniejszenie precyzji w kwantyfikacji przez czynnik geometryczny związany z trójwymiarowością H-ND i zjawisko absorpcji promieniowania X przez sam obiekt.
- Mapowanie przekroju eliminuje problem zaburzenia wyniku przez geometrię, jednak wykonanie owego preparatu najefektywniejszą techniką (FIB) wiąże się z potencjalnym implantowaniem jonów galu w lameli.

Przeprowadzono porównawczą analizę EDX próbki A z preparatu na siatce (Rys. 7.2 a)) oraz przekroju wzdłużnego (Rys. 7.2 b)).

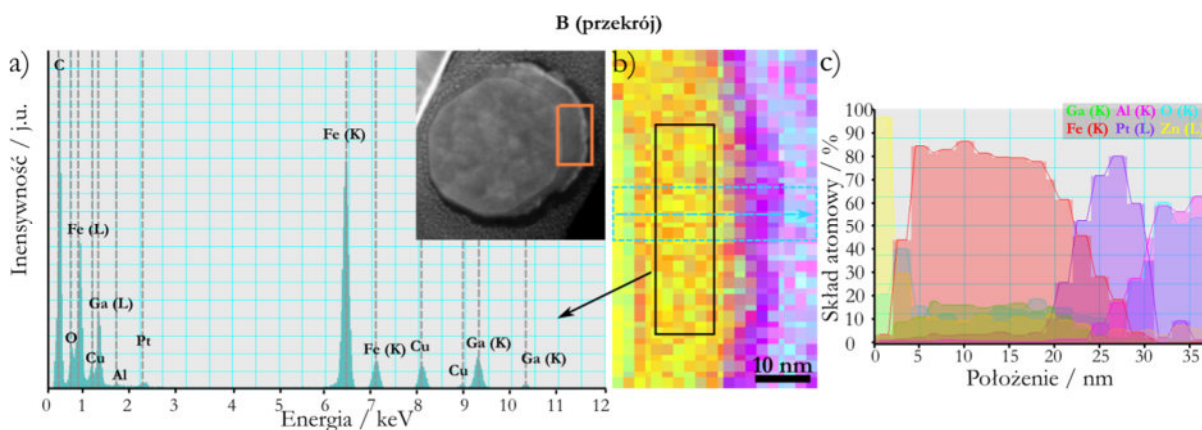


Rys. 7.2 Wyniki mapowania EDX dla próbki A: a) na siatce i b) przekroju wzdłużnego. Dla każdej próbki przedstawiono obraz STEM analizowanego obszaru, mapę rozkładu pierwiastków, profil przez fragment mapy oraz widmo EDX z całej mapy w przypadku siatki i z samej otoczki w przypadku przekroju (zaznaczono czarną ramką i strzałką na mapie).

Na podstawie profili z Rys. 7.2 a) i b) jest widoczne, że wyznaczona koncentracja żelaza i galu w otoczce się różni, co można wytłumaczyć zaburzeniem pomiaru w przypadku H-ND na siatce pod wpływem czynników geometrycznych, cieniowanie oraz zjawiska absorpcyjne i fluorescencyjne. Podczas wykonywania przekroju klasyczną techniką FIB H-ND został przykryty platyną, zaś na mapie warstwa ochronna i platyna FIB-owa są nierozróżnialne. Porównując H-ND na siatce i przekroju zmierzono, że otoczka H-ND ma podobną grubość wynoszącą około 20 nm, jednak w obrębie jednego obiektu grubość otoczki się różni: na ściankach jest ok cztery razy cieńsza, niż „od góry” (Rys. 7.2 b)). Również w tym przypadku przyczyną rozbieżności jest geometria, tym razem nie pomiaru, a układu podczas osadzania otoczki. Szafir z wertykalnie zorientowanymi rdzeniami ZnO jest ustawiony prostopadle do targetu Fe-Ga, dlatego więcej materiału osadza się na czubkach ND, niż ścianach. Ponadto, niepomijalny jest efekt cieniowania, tzn. zasłaniania się wzajemnie rdzeni przed strumieniem Fe-

Ga. Czynniki geometryczne komory są brane pod uwagę podczas kalibracji układu i są to np.: odległość preparatu od targetu, czy kąt nachylenia stolika z podłożem z ND względem strumienia rozpylanego materiału Fe-Ga.

Dla próbek B i C wykonano mapy składu EDX w dużych powiększeniach, tzn. rozmiar piksela wynosił kolejno 1,88 nm x 1,52 nm (Rys. 7.3) oraz 5,34 nm x 5,34 nm (Rys. 7.4), co umożliwia zweryfikowanie jednorodności materiału przez ewentualne zaobserwowanie różnic w koncentracji galu i żelaza pomiędzy indywidualnymi ziarnami, jak na ich granicach.

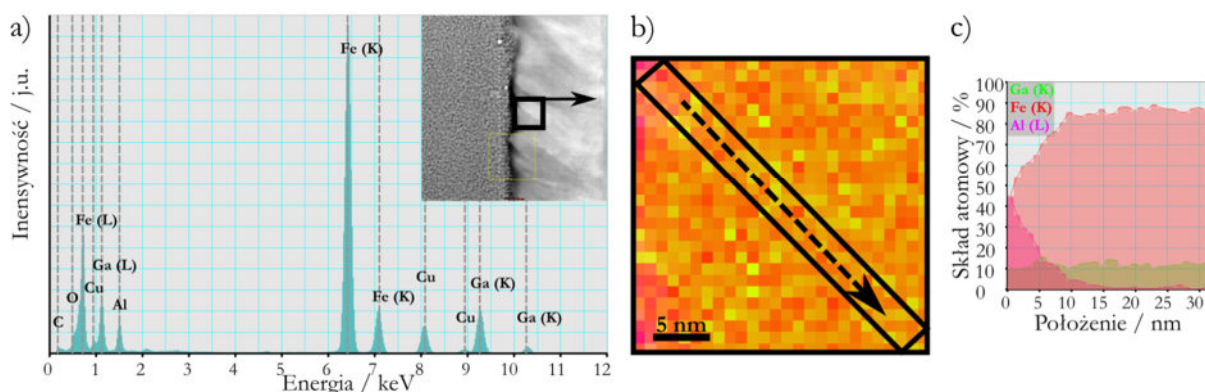


Rys. 7.3 Mapa EDX wykonana z przekroju poprzecznego H-ND z półotoczką Fe-Ga z próbki B: a) sumaryczne widmo z badanego obszaru zaznaczonego pomarańczowym prostokątem na obrazie STEM; b) mapa pierwiastkowa wraz z zaznaczonym jako niebieski prostokąt profilem na panelu c).

Otoczka próbki B była wyhodowana w procesie bez obrotów stolika, w związku z czym otrzymano półotoczki na H-ND, co jest widoczne na obrazie STEM (Rys. 7.3a)). Pomarańczowy prostokąt wytycza obszar mapy EDX, zamieszczonej na panelu b). W obrębie mapy znajduje się przede wszystkim fragment otoczki, ale także niewielki obszar rdzenia (po lewej stronie) oraz warstwy platyny i aluminium (prawa strona). W procesie osadzania Fe-Ga użyto platynowej przykrywki, lecz dla odróżnienia warstwy zabezpieczającej i FIB-owej platyny naniesiono dodatkową warstwę aluminium na próbkę, co miało miejsce bezpośrednio przed wykonaniem lameli. Po zbadaniu próbki B zdecydowano o używaniu przykrywki aluminiowej w następnych preparatach, jako praktyczniejsze rozwiązanie ze względu na koincydencję występowania platyny w preparatyce. Drugim powodem jest mniejsza masa atomowa glinu, co ułatwia obserwacje z wykorzystaniem kontrastu masowego. Na podstawie Rys. 7.3 b) nie widać obszarów o zmiennym składzie, co również jest widoczne na profilu składu wzdłuż niebieskiej linii (Rys. 7.3 c)). Stwierdzono jednorodność chemiczną ziaren otoczki.

Na obrazie STEM (Rys. 7.4 a)) z badanego obszaru próbki C, zaznaczonego czarną ramką widoczny jest fragment otoczki Fe-Ga różniący się w niewielkim stopniu kontrastem, co potencjalnie można by wiązać z fluktuacją składu. Na panelu a) pokazano również skumulowane z całej mapy widmo EDX wraz z dopasowaniem.

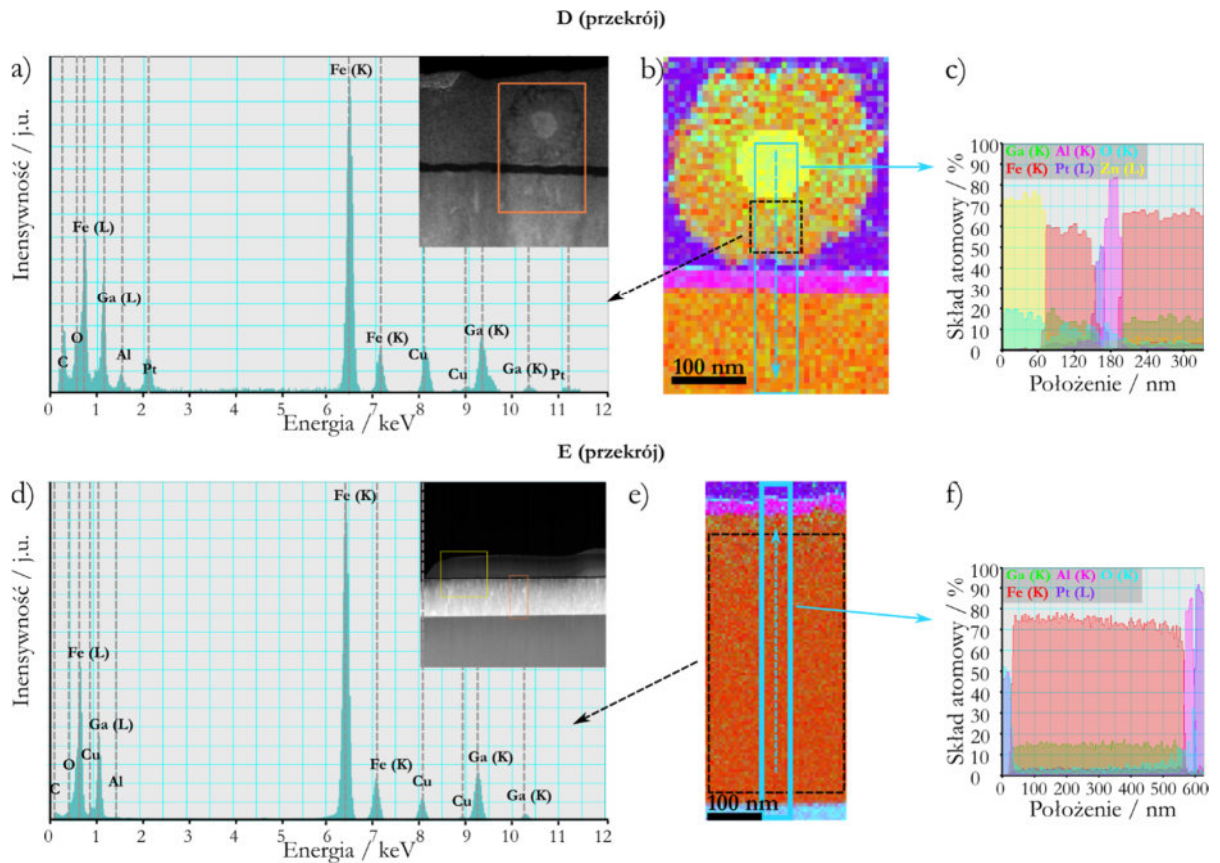
C (przekrój)



Rys. 7.4 Mapa EDX przekroju H-ND próbki C: a) summaryczne widmo z badanego obszaru zaznaczonego czarnym kwadratem na obrazie STEM; b) mapa pierwiastkowa wraz z zaznaczonym jako czarny prostokąt profilem na panelu c).

Panele b) i c) Rys. 7.4 przedstawiają kolejno mapę pierwiastkową oraz profil składu przez zaznaczony czarnym prostokątem obszar mapy. Na ich podstawie można stwierdzić, że materiał jest w zadowalającym stopniu jednorodny chemicznie, zaś niewielkie fluktuacje widoczne na wykresie c) mieszczą się w granicach błędów pomiarowych. Warto w tym miejscu podkreślić złożoność określania niepewności pomiarowej przy badaniach ilościowych EDX, która zależy od liczby zliczeń, ale również zdolności detektora, kąta nachylenia i kształtu preparatu, zakresu energii i wielu innych.

Operując różną mocą magnetronu otrzymano próbki D (75 W) i E (100 W), przy czym z próbki D wykonano przekrój poprzeczny (Rys. 7.5 a-c), zaś w przypadku E wykonano preparat z napyłonego podłoża z obszaru między H-ND (Rys. 7.5 d-f). Panel a) przedstawia widmo EDX z obszaru otoczki H-ND zaznaczonego czarnym prostokątem o przerywanym konturze na mapie składu (obraz b)). Zamieszczono również obraz STEM z obszaru wykonywania mapy. Preparat został wykonany z podłoża napyłonego Fe-Ga z H-ND, które następnie zostały przewrócone. Widoczny jest więc fragment Fe-Ga na podłożu z przykryciem aluminiowym, zaś na wierzchu przekrój przez leżący H-ND, obsypany platyną z FIB. Widoczne jest niewielkie utlenienie otoczki powstałe najprawdopodobniej między wykonaniem preparatu a umieszczeniem go w kolumnie mikroskopu TEM. Analogicznie postąpiono z próbką wykonaną przy użyciu 100 W mocy magnetronu: E. W tym przypadku przekrój wykonano z obszaru bez H-ND, co pozwoliło na obserwację materiału napyłonego bez efektu cieniowania od rdzeni. Przyjęto jednocześnie założenie, że skład nie zależy od miejsca, na które pada strumień atomów/ionów żelaza i galu. Zaobserwowano, że powierzchnia jest wysoce równomierna przestrzennie i utrzymuje stałą grubość.



Rys. 7.5 Próbką D: a) Widmo EDX i obraz STEM z obszaru zaznaczonego czarną przerywaną ramką na mapie składu z panelu b); profil składu przebiegający wzdłuż niebieskiego prostokąta zamieszczono na panelu c). Analogicznie próbka E: obraz d) przedstawia obraz STEM badanego obszaru i widmo EDX z czarnego obszaru pokazanej na mapie na obrazie e). Profil składu wzdłuż niebieskiego prostokąta z e) zamieszczono na panelu f).

Wykonano szacunkowe porównanie składu (zawartości żelaza i galu) w otrzymanych przypadkach dla różnych mocy magnetronu: 50, 75 i 100 W. W obliczeniach wykonanych w dedykowanym programie TIA Imaging & Analysis brano pod uwagę wszystkie potencjalnie zliczane pierwiastki (Pt – FIB/przykrywka, Al – przykrywka, Zn – rdzeń ND, O – rdzeń/utlenienie powierzchniowe przekroju, Ga – otoczka/FIB, Cu – siatka na preparat), lecz do kwantyfikacji użyto tylko żelaza i galu. Zarówno w przypadku Fe i Ga wybrano linie K, ponieważ są bardziej odseparowane energetycznie od innych obecnych w spektrum linii. Korzystano ze skumulowanego spektrum obliczonego z obszaru mapy, który oznaczono czarnym prostokątem. Wyniki zebrano w Tab. 7.2.

Nazwa próbki	Rysunek	Obliczona koncentracja Fe	Obliczona koncentracja Ga
A	Rys. 7.2 b)	84,7 %	15,3 %
B	Rys. 7.3	84,1 %	15,9 %
C	Rys. 7.4	85,0 %	15,0 %
D	Rys. 7.5 a)-c)	80,4 %	19,6 %
E	Rys. 7.5 d)-f)	83,4 %	16,6 %

Tab. 7.2 Obliczona ilość (% atomowe) żelaza i galu w próbkach na podstawie przekrojów.

Autorka ma świadomość, że skorelowanie w wiarygodny sposób otrzymywanego składu otoczek z parametrami urządzenia jest niemożliwe bez skomplikowanych symulacji lub dalece bardziej złożonych testów. Wynika to z faktu, że finalny skład otoczki nie zależy jedynie od mocy urządzenia, lecz także innych parametrów technicznych, np. geometrii targetu. Przedstawione procesy były przeprowadzane tak, aby zachować możliwie powtarzalne warunki (poza wyszczególnionymi w Tab. 7.1), jednak przykładowo target z każdym procesem się zużywa

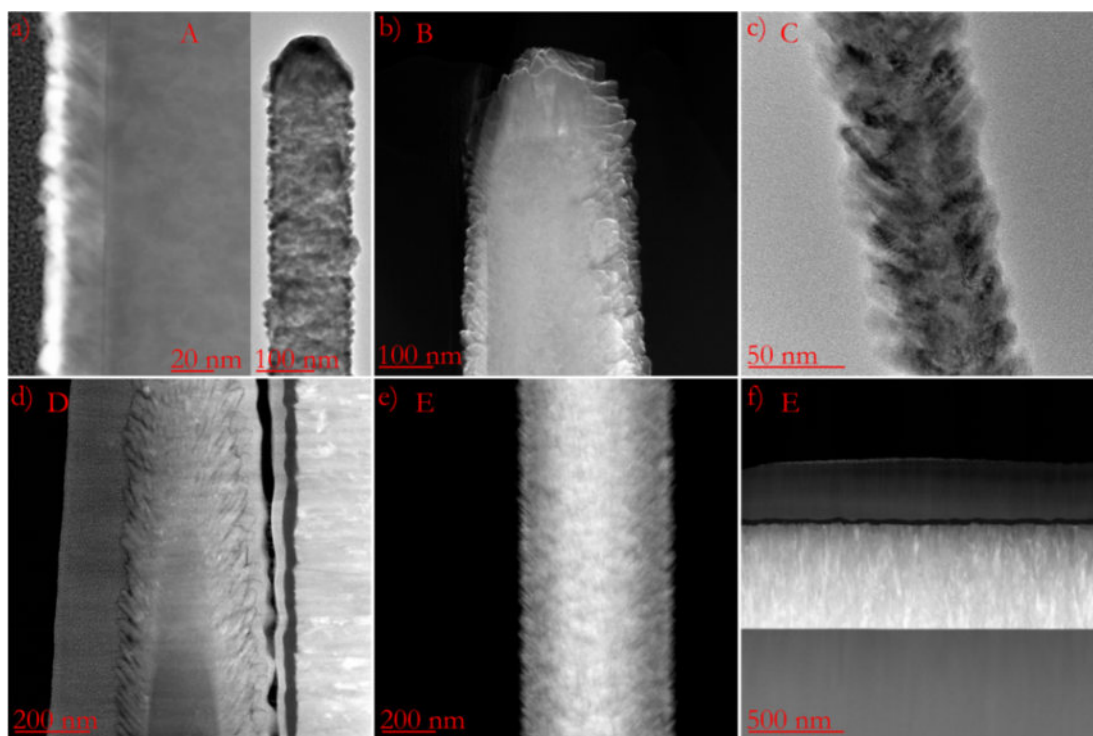
(zmienia jest jego grubość i geometria), zaś napyłane próbki nie są identyczne. Dodatkowo, mapowanie EDX w praktyce daje niepewność pomiarową na poziomie kilku procent. Biorąc pod uwagę powyższe, można wysnuć wniosek, że skład otoczek w poszczególnych procesach nie różni się więcej, niż kilka procent i oscyluje wokół 80–85% żelaza. Tym samym, proces zdaje się być mało czułym na moc magnetronu oraz pozostałe, niekontrolowane parametry na poziomie czułości późniejszego badania EDX. Odnosząc się do literaturowych własności magnetostrykcyjnych Fe-Ga, zasadnym jest uznanie otrzymanych próbek jako zadowolające i obiecujące (Rys. 2.6 b)).

7.2 Analiza strukturalna TEM otoczek

W dalszej części rozdziału poruszane będzie zagadnienie morfologii ziaren otoczki oraz ich tekstury. Morfologia jest rozumiana w kontekście rozważania kształtu i wzajemnego ułożenia ziaren. Z kolei tekstura odnosi się do statystycznego rozkładu (tendencji) orientacji krystalograficznych osi i płaszczyzn w ziarnach. Przyjęto założenie (umotywowane w dalszej części), że morfologia jest skutkiem wzrostu ziaren zgodnie z poszukiwaną teksturą, dlatego pojęcia te w niniejszej pracy są silnie powiązane.

Na Rys. 7.6 umieszczono zestawienie obrazów wykonanych techniką TEM i STEM w małym powiększeniu wszystkich rozważanych procesów, przy czym: a) przedstawia przekrój przez H-ND (po lewej) i H-ND na siatce z procesu A; na panelu b) widoczny przekrój H-ND z procesu B, na c) – C, d) odnosi się do procesu D, zaś panele e) i f) do procesu E (kolejno H-ND na siatce i przekrój przez warstwę napyłoną w obszarze bez ND). Na zestawieniu widoczna jest cecha wspólna: nieregularna powierzchnia otoczki z wyróżnionym kierunkiem wzrostu. Zmierzone, że ziarna tworzące charakterystyczną morfologię otoczki – „pióra” są odchylone pod kątem 45° względem osi rdzenia. Dodatkowo, charakterystyczna morfologia ziaren jest widoczna niezależnie, czy ND ZnO były wyhodowane na a-szafirze (wertykalna geometria ND), czy też m-szafirze (ND pochylone pod kątem 60° do podłoża). Wynika z tego, że geometria próbki w magnetronie nie ma wpływu na morfologię ziaren, dlatego jest wiązana z krystalografią rdzenia pełniącego rolę podłoża wzrostu ziaren. Warto podkreślić, że pionowe kolumny są widoczne również na podłożu (na szafirze z niewidoczną w tym powiększeniu warstwą spinelu; Rys. 7.6 f). Kierunkowość jest jednak inna niż w przypadku H-ND (kolumny „odchodzą” od rdzenia na boki pod pewnym kątem), kolumny w warstwie są głównie pionowe. Fakt istnienia kolumn w hodowanej warstwie podczas procesu sputteringu jest znanym zjawiskiem. Tłumaczone jest ono tym, że w początkowej fazie procesu następuje zarodkowanie kryształów, które następnie się ze sobą zrastają. Na etapie zarodkowania powstają ziarna o preferencyjnej orientacji krystalograficznej w danych warunkach (zależnych od materiału, podłoża, temperatury itp.). Gdy zrosnięte ziarna tworzą rosnącą warstwę (o coraz większej grubości) i nie nastąpią kolejne etapy zarodkowania następnych ziaren, powstanie kolumnowa tekstura. Wówczas stale rosną ziarna, które zarodkowały na początku procesu, jednak ze względu na możliwość przyrostu tylko „na grubość”, tworzą się kolumny^{208,209}. Biorąc jednak pod uwagę geometrię układu napyłarki oraz fakt, że ND ZnO są zorientowane wertykalnie względem podłoża, podczas procesu rdzenie są nachylone pod kątem 32° względem strumienia napyłanych cząstek, czyli nie jest to kąt nawet zbliżony do 45° . Dodatkowo, zaobserwowano analogiczne cechy kierunkowe struktury dla wszystkich procesów. Sprawdzono także, że taka sama morfologia ziaren odchylonych o 45° widoczna jest w przypadku napyłania na ND ZnO wyhodowanych na m-szafirze, gdzie ND są pochylone pod kątem 60° do podłoża. Wówczas geometria układu jest znacząco różna, niż w przypadku wertykalnych ND na podłożu a-szafirowym. Pozwala to wyeliminować rolę przypadku lub lokalnych warunków procesu, jak np. moc magnetronu, czy ciśnienie parcjalne gazu wewnątrz komory. W związku z powyższym, uznano za wysoce prawdopodobne, że tekstura otoczki jest skorelowana z rdzeniem ZnO, poprzez relacje krystalograficzne pomiędzy materiałami. Innym, bardziej empirycznym podejściem jest model

Thorntona z 1974 roku²¹⁰. Jest stosowany w opisach napyłania. Opisuje on ogólnie morfologię próbki w procesach wzrostu cienkich warstw. Model zakłada, że mikrostruktura zależy głównie od dwóch parametrów: względnej temperatury podłoża oraz ciśnienia gazu roboczego (czyli energii i drogi swobodnej osadzanych cząstek). Model nie opisuje zależności krystalograficznych, dostarcza jedynie informacji na temat ogólnej klasyfikacji morfologii.



Rys. 7.6 Reprezentatywne przykłady mikrostruktury otoczki dla różnych procesów i średnic rdzenia: obrazy TEM wykonane w małym powiększeniu H-ND oraz warstwy Fe-Ga pochodzące z procesów: a) A, b) B, c) C, d) D oraz e) i f) E.

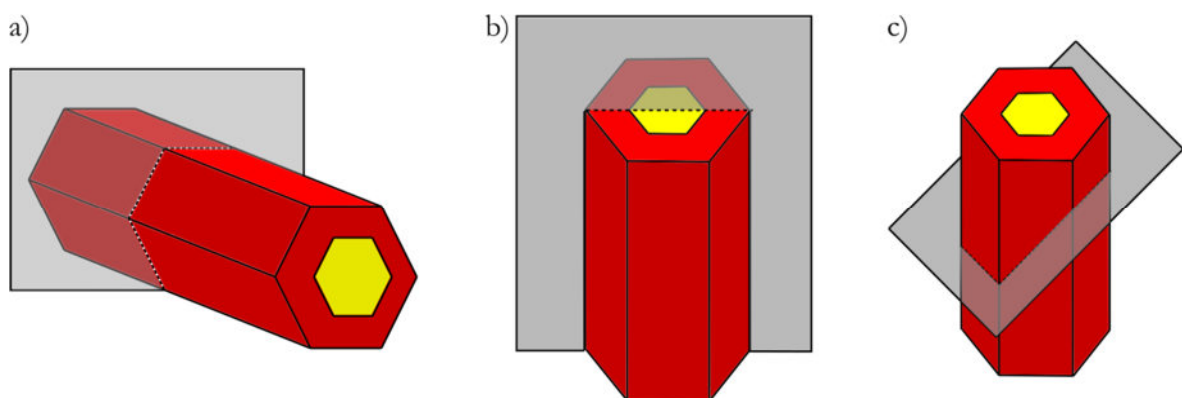
7.2.1 Określenie dominujących cech morfologicznych i krystalograficznych otoczki

Wszystkie obserwowane otoczki są polikrystaliczne. W dalszej części przedstawiono typowe i reprezentatywne wyniki analizy strukturalnej. Bazując na zasobach dostępnych w krystalograficznej bazie danych Karlsruhe ICSD oraz prawie Vegarda²¹¹, obliczono stałe sieci komórek elementarnych, które w Tab. 2.1 wskazano jako najbardziej prawdopodobne na podstawie rozważań diagramu fazowego (podrozdział 2.2). Do obliczeń stałych sieciowych przyjęto mieszczącą się w zakresie wyników EDX stechiometrię $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$. Zaś w Tab. 7.3 zgromadzono teoretyczne dane krystalograficzne z kart ICSD uzyskane w oparciu o kinematyczną teorię elektronowej dyfrakcji proszkowej: odległości międzyplaszczynowe d wyrażone w Å, indeksy Millera hkl i $hkil$ w przypadku heksagonalnej struktury oraz intensywności pierścienia. Warto zwrócić uwagę na podobieństwo struktur A2 i D03 (Tab. 7.3), co wynika z podobieństw komórek elementarnych, zwizualizowanych na Rys. 2.7.

A2			D03			L12			D019					
d[Å]	hkl	Int.[%]	d[Å]	hkl	Int.[%]	d[Å]	hkl	Int.[%]	d[Å]	hkl	Int.[%]	d[Å]	hkl	Int.[%]
2,05	110	100	2,05	220	100	2,15	111	100	2,18	0002	100	0,89	0443	10,93
1,45	200	51,58	1,45	400	51,31	1,86	200	76,79	2,00	$\bar{2}201$	64,20	0,84	4621	9,18
0,84	211	33,61	1,19	422	33,12	1,31	202	38,43	1,30	2420	36,49	0,75	$\bar{6}600$	8,97
1,03	220	24,10	1,03	440	23,52	1,12	311	26,85	2,25	0 $\bar{2}20$	26,48	0,81	2 $\bar{2}0\bar{5}$	8,51
1,09	130	18,25	0,92	260	17,66	1,07	222	24,20	1,12	2422	25,87	0,73	0006	8,14
0,84	222	14,34	0,84	444	13,77	0,93	400	16,83	1,09	0004	24,43	0,71	$\bar{6}602$	7,57
0,78	321	11,58	0,78	642	11,04	0,85	331	13,34	1,22	2 $\bar{2}0\bar{3}$	23,84	1,13	4400	6,59
0,73	400	9,54	0,73	800	9,04	0,83	420	12,42	1,09	0441	18,33	0,73	4623	6,30
						0,76	224	9,54	1,57	0 $\bar{2}2\bar{2}$	13,42	1,00	4402	4,95
						0,72	333	7,99	0,84	2424	12,24	0,98	0224	4,71

Tab. 7.3 Odległości międzypłaszczyznowe (d), odpowiadające im wskaźniki Millera hkl (hkil) oraz intensywność wyrażona w procentach względem najjaśniejszego refleksu (pierścienia) dla szukanych faz Fe-Ga.

Na przykładzie próbki E wykonano trzy rodzaje przekrojów, których schematy przedstawiono na Rys. 7.7: a) poprzeczny, b) podłużny i c) wycięty pod kątem 45°.



Rys. 7.7 Schematy przekrojów H-ND wykonane techniką FIB: a) poprzeczny, b) podłużny, c) pod kątem 45°.

Analiza trzech rodzajów przekrojów została wykonana ze szczególnym uwzględnieniem aspektu kierunkowości ziaren otoczki. Na Rys. 7.8 przedstawiono analizę obrazów dyfrakcyjnych z przesłoną selekcyjną (ang. *Selected Area Diffraction*, SAD) przekroju poprzecznego przez H-ND, który został uprzednio zbadany techniką mapowania składu EDX (Rys. 7.5 a–c). Obraz STEM przekroju został umieszczony na Rys. 7.8 a). Na obraz na panelu Rys. 7.8 b) naniesiono refleksy pochodzące od rdzenia w biegunie [0001] oraz dopasowania teoretycznych pierścieni w oparciu o Tab. 7.3. Pominęto fazę L12, ponieważ z analizy SAD nie wynika jej obecność w otoczce. Celem większej przejrzystości wyników rozdzielono dane odnoszące się do poszczególnych faz na osobnych rysunkach, przy czym grubość danego pierścienia odzwierciedla teoretyczną intensywność. W obszarze pierścieni o najmniejszych widocznych średnicach zidentyfikowano trzy potencjalne okręgi pochodzące od szukanych faz, lecz ich teoretyczne średnice niewiele się różnią między sobą (maksymalnie o 6,04 %). Ponadto, w dużej części są one zasłonięte przez *beam stopper*, dlatego w odniesieniu do tych pierścieni posłużono się SAD wykonaną przy dłuższej stałej kamery wynoszącej 285 mm bez użycia *beam stoppera* (Rys. 7.8 c). Pozostałe SAD (panele b, d–f) wykonano przy kamerze o długości 185 mm. Rys. 7.8 d) odnosi się do fazy A2 (kolor niebieski), która jest bardzo trudno odróżnialna od fazy D03 (kolor fioletowy, panel f). Na Rys. 7.8 b) widoczne jest, że większość okręgów A2 i D03 się pokrywa, zaobserwowano jednak po jednym okręgu dyfrakcyjnym spośród dopasowań A2 i D03, które są rozróżnialne i zaznaczono je przerywanymi liniami. Odpowiadają one następującym rodzinom płaszczyzn: A2 {130}, D03: {260}. Z kolei na Rys. 7.8 e) zamieszczono trzy okręgi fazy D019: najbardziej intensywny w teorii (mniejszy), który nie jest bezsprzecznie rozróżnialny od okręgów A2 i D03. Drugi znaleziony okrąg D019 ($2\bar{2}0\bar{3}$) znajduje się w pobliżu okręgu D03 (224). Trzeci, największy naniesiony na SAD okrąg to dwa niemal pokrywające się teoretyczne pierścienie D019: $18,349 \text{ nm}^{-1}$ {0004} (24,43%) oraz $18,347 \text{ nm}^{-1}$ {0441} (18,33%). Mimo braku okręgu na obrazie SAD,

który byłby bezsprzecznie należący do D019, przyjęto obecność fazy D019 do dalszych rozważań, ponieważ została ona zidentyfikowana na obrazach wysokorozdzielczych (podrozdział 7.2.2). Podsumowując powyższy akapit, w oparciu o SAD, zidentyfikowano trzy fazy stopu Fe-Ga: kubiczne A2 i D03 oraz heksagonalną D019. Na każdym z obrazów SAD dotyczącym wyodrębnionych dopasowań faz (Rys. 7.8 d–f), naniesiono symbol gwiazdki dla jednego z pierścieni. W przypadku poszczególnych faz gwiazdka oznacza następujący pierścień:

- A2/D03: (teoretyczna) średnica 25,74 nm⁻¹; 11,58%; {321};
- D03: (teoretyczna) średnica 21,78 nm⁻¹; 17,66%; {260};
- D019: (teoretyczna) średnica 16,38 nm⁻¹; 23,84%; {220 $\bar{3}$ }.

W ten sposób oznaczono wyróżnione rodziny płaszczyzn. Poniżej przedstawiono argumentację, dlaczego uznano je za wyróżnione, osobno dla każdego z trzech przypadków.

Faza A2/D03

Nadspodziewanie intensywny pierścień oznaczony gwiazdką na Rys. 7.8 d) w rzeczywistości jest nierozróżnialny między fazami A2 {321}, 11,58% i D03 {642}, 11,04%. Pomimo niewielkiej teoretycznej intensywności, okrąg jest jaśniejszy niż te, w teorii bardziej intensywne. Odpowiada więc on za wyróżnione płaszczyzny. W dalszej analizie przyjęto rozważania fazy A2, zaś traktowanie D03 jako osobnego przypadku dla tego pierścienia nie ma sensu. Wynika to z podobieństwa obu struktur w rozważanych projekcjach i takiego samego dopasowania do rdzenia w tych przypadkach.

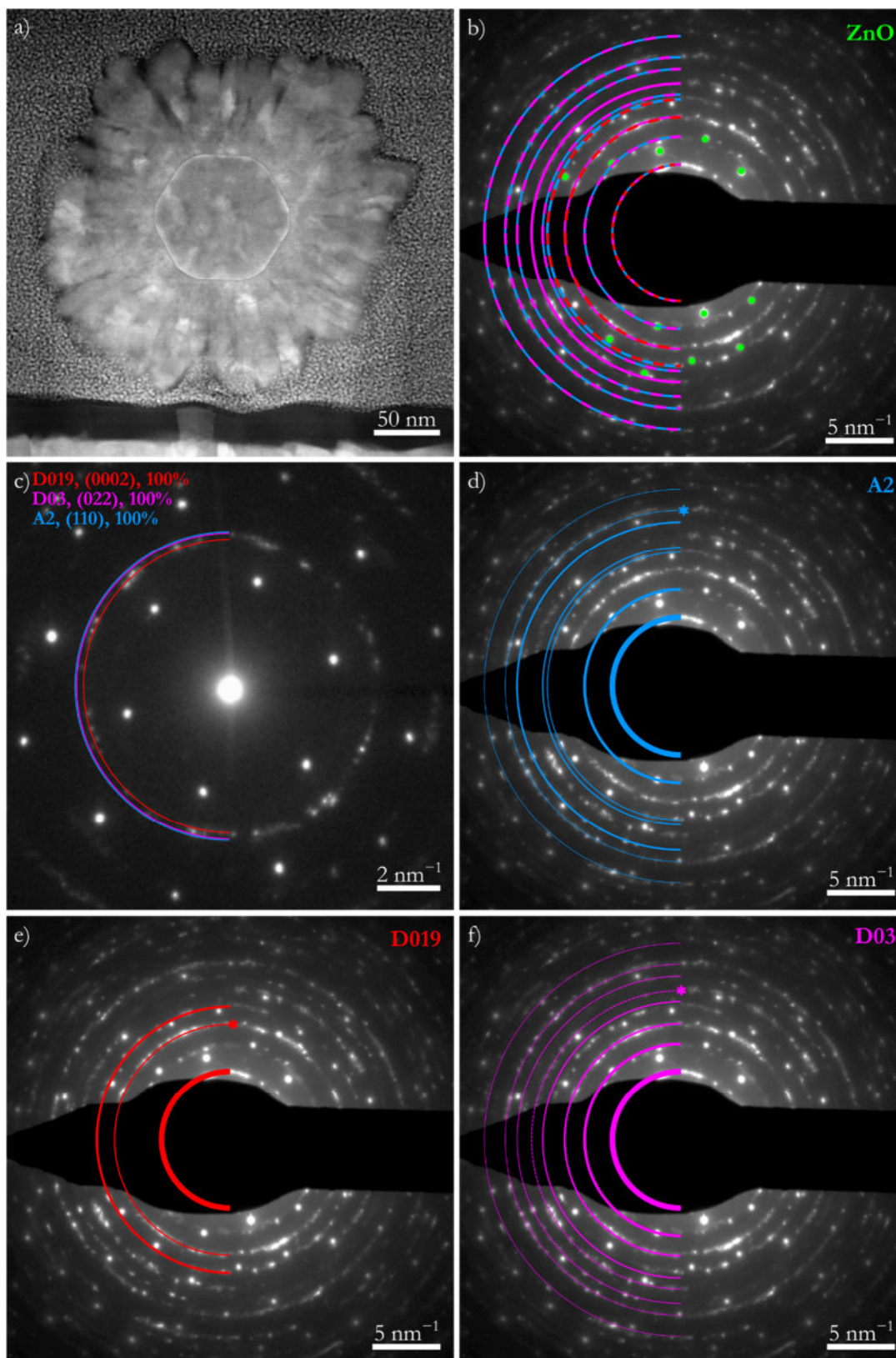
Faza D03

Analizując teoretyczne intensywności pierścieni w Tab. 7.3 oraz obrazy SAD na Rys. 7.8, można zauważyć, że pierścień oznaczony gwiazdką jest nadspodziewanie jasny. Jego teoretyczna intensywność wynosi 17,66%. Okrąg będący „o jeden mniejszy”, czyli 19,48 nm⁻¹ odpowiada rodzinie płaszczyzn {044} o intensywności aż 23,52% i w dodatku niemal się pokrywa z pierścieniem A2 {022} o intensywności 24,10%, co powinno go dodatkowo wzmocnić na SAD. Spodziewane jest więc, że okrąg z gwiazdką powinien być wyraźnie mniej intensywny, niż ten o średnicy 19,48 nm⁻¹. W wyraźny sposób nie jest to prawda, zaś rodzina płaszczyzn {260} w D03 odpowiada nadspodziewanie intensywnemu pierścieniowi. Płaszczyzny z rodziny {260} są wyróżnione w prezentowanej projekcji.

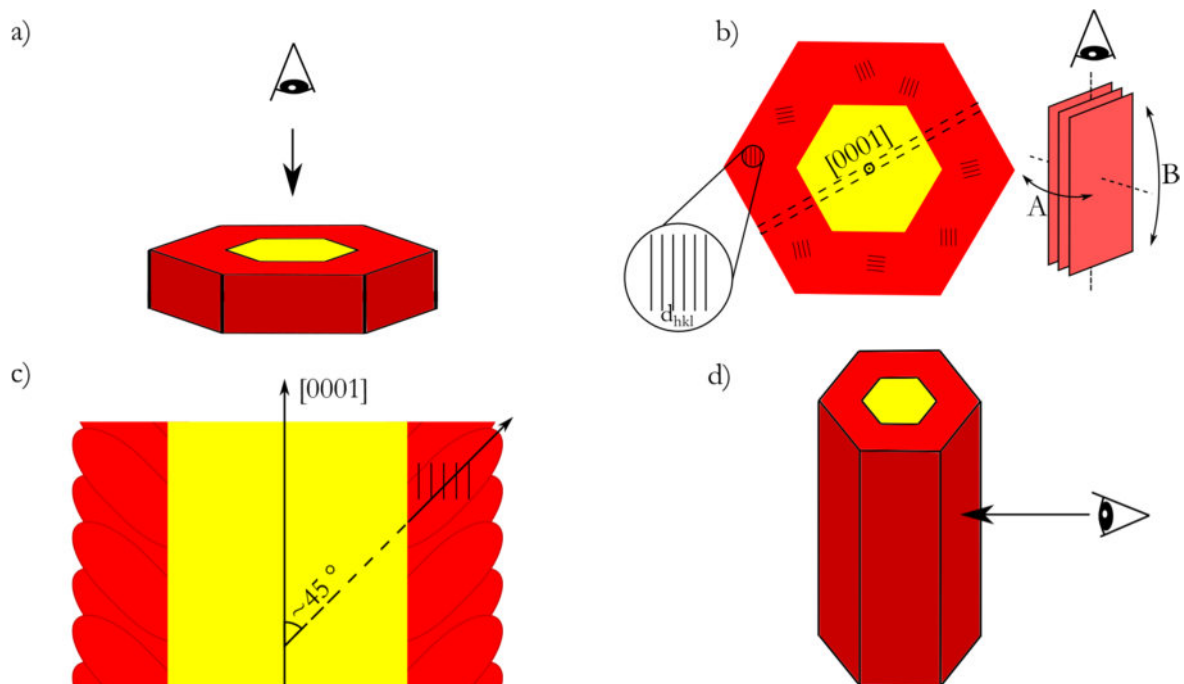
Faza D019

W przypadku heksagonalnej struktury D019 (czerwonej) na Rys. 7.8 e) widoczne jest znacznie mniej pierścieni dyfrakcyjnych. Wyodrębniono pierścień 9,17 nm⁻¹ (100%, (0002)), który jest w pobliżu pozostałych „stuprocentowych” pierścieni innych faz, co jest dobrze widoczne na obrazie bez *beam stoppera* Rys. 7.8 c). Dopasowano także okrąg nierozróżnialny z pierścieniem A2 (trzeci największy na panelu e). Z kolei bardzo silnym teoretycznym pierścieniem jest ten o średnicy 16,379 nm⁻¹ (23,84%, {220 $\bar{3}$ }), oznaczony gwiazdką na Rys. 7.8 e). Nie jest bezsprzecznie rozstrzygalne, czy nie jest to pierścień D03 lub pokrywające się oba. Jednakże, bazując na informacji, że faza D019 jest (często) widoczna na obrazach HRTEM, przyjęto, że jest zasadne i prawdopodobne, by uznać, że widoczny mocny pierścień można dopasować do D019. Dopasowany okrąg jest bardzo jasny, zaś teoretyczne intensywności wynoszą: 23,84% (D019) oraz 33,12% (nierozróżnialny pierścień D03). Jednocześnie, teoretycznie bardziej jasny pierścień D03(51,31%) / A2(55,58%), czyli „o jeden mniejszy” wśród D03 jest mniej widoczny. Zasadne więc było przyjęcie, że rodzina płaszczyzn D019 {220 $\bar{3}$ } jest wyróżniona.

Podsumowując, na podstawie SAD z przekroju poprzecznego H-ND, dla każdej z trzech faz wyznaczono wyróżnione rodziny płaszczyzn: A2 {321}; D03 {260}; D019 {220 $\bar{3}$ }.



Rys. 7.8 a) Obraz STEM przekroju poprzecznego przez H-ND, z którego zostały zbadane techniką dyfrakcji elektronicznej z przesłoną selekcyjną SAD. b) Obraz SAD wraz z dopasowanymi teoretycznymi półokręgami pochodzącymi od zidentyfikowanych faz otoczki Fe-Ga oraz refleksy od monokrystalicznego rdzenia ZnO (zielony). c) Przedstawia obraz SAD wykonany przy stałej kamery 285 mm bez *beam stopera*. Panele d), e) i f) przedstawiają pierścienie pochodzące od faz (kolejno) A2 (niebieski), D019 (czerwony) oraz D03 (fioletowy). Linia ciągła oznacza widoczny na obrazie pierścień teoretyczny, przerywana – pierścień danej fazy, który nie pokrywa się z żadnymi innymi pierścieniami.



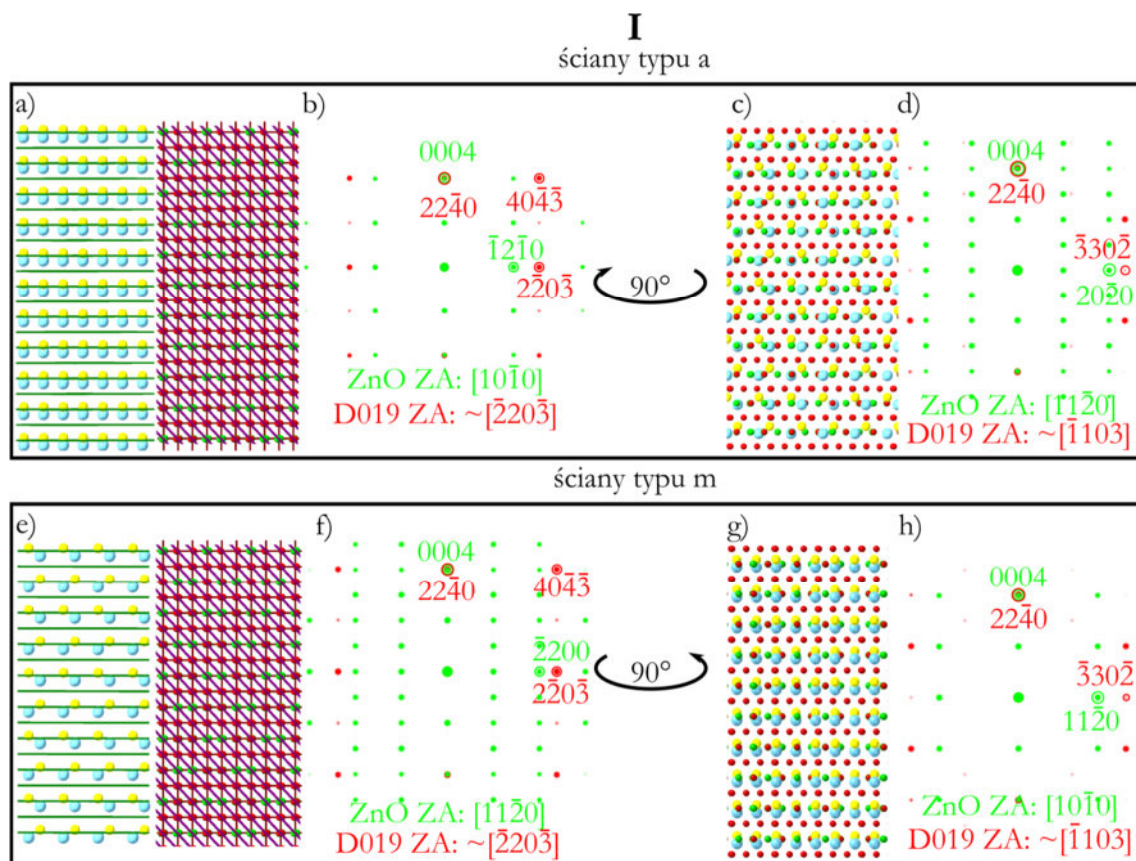
Rys. 7.9 Schematy ilustrujące geometrię obrazowania SAD H-ND: a) obrazowanie SAD przekroju poprzecznego. b) Widok z góry na przekrój poprzeczny z zaznaczonymi równoległymi do wiązki (kierunku patrzenia) „wyróżnionymi” płaszczyznami, które pozostają widoczne na obrazach TEM oraz dyfrakcji po obrotach teoretycznym kryształem zgodnie ze schematem po prawej stronie. Możliwe sposoby obrotu płaszczyzn z zachowaniem warunku, aby wciąż były równoległe do wiązki w pokazanej projekcji „z góry”. c) Przekrój równoległy, „wycięty” jak pokazano przerywanymi liniami prostokąta na b). d) Widok „od boku” na otoczkę na powierzchni ściany H-ND.

Na Rys. 7.9 przedstawiono sposoby obrazowania H-ND. Na panelu a) zamieszczono schemat przekroju poprzecznego H-ND obrazowanego „od góry”, czyli wzdłuż osi c rdzenia. W wyniku takiego obrazowania otrzymano obrazy dyfrakcyjne z Rys. 7.8. Zgodnie z powyższą analizą tychże dyfrakcji elektronowych, ustalono, że istnieją wyróżnione rodziny płaszczyzn, po jednej rodzinie na fazę Fe-Ga, co symbolicznie zaznaczono na panelu b) (widok z góry). Warto zauważyć, że płaszczyzny w tej projekcji (wiązka elektronowa jest równoległa do osi c ZnO) są widoczne na obrazach TEM oraz dają wkład do pierścienia dyfrakcyjnego (spełniają warunek Bragga) kiedy są quasi-równoległe do wiązki padającej na preparat. Słowo quasi odnosi się do faktu, że w rzeczywistości możliwe są niewielkie odchylenia. Należy podkreślić, że przytoczony warunek jest spełniony przy zachowaniu dwóch stopni swobody w obrotach orientacji wyróżnionej płaszczyzny, tzn. jeśli jest ona obrócona zgodnie ze schematem b), wciąż pozostaje równoległa do wiązki elektronowej, a jednocześnie zmienia swoją orientację względem ściany H-ND. Dwa sposoby obrotu oznaczono jako A i B. Podczas gdy panel b) ilustruje sytuację na widoku „z góry” H-ND, obraz c) przedstawia ustawienie H-ND w widoku „od boku”. Wówczas, na przekroju podłużnym, widoczny jest interfejs rdzenia z otoczką, lecz ziarno otoczki jest możliwe do zidentyfikowania tylko, gdy jest ustawione w biegunie. Może natomiast mieć miejsce sytuacja, kiedy wyróżniona płaszczyzna jest równoległa do wiązki, lecz zdezorientowana w tym widoku (obrócona zgodnie ze schematem na Rys. 7.9 b). Pogląd o wzajemnym ułożeniu (być może epitaksjalnym) ziarna otoczki i rdzenia można precyzyjnie zweryfikować na podstawie widoku jak na panelu d): wprost na ścianę rdzenia pokrytego otoczką. Wówczas widoczne jest ewentualne dopasowanie w dwóch kierunkach („góra-dół” i „na bok”, zaś kierunek „w głąb” nie jest istotny w sensie dopasowania struktur).

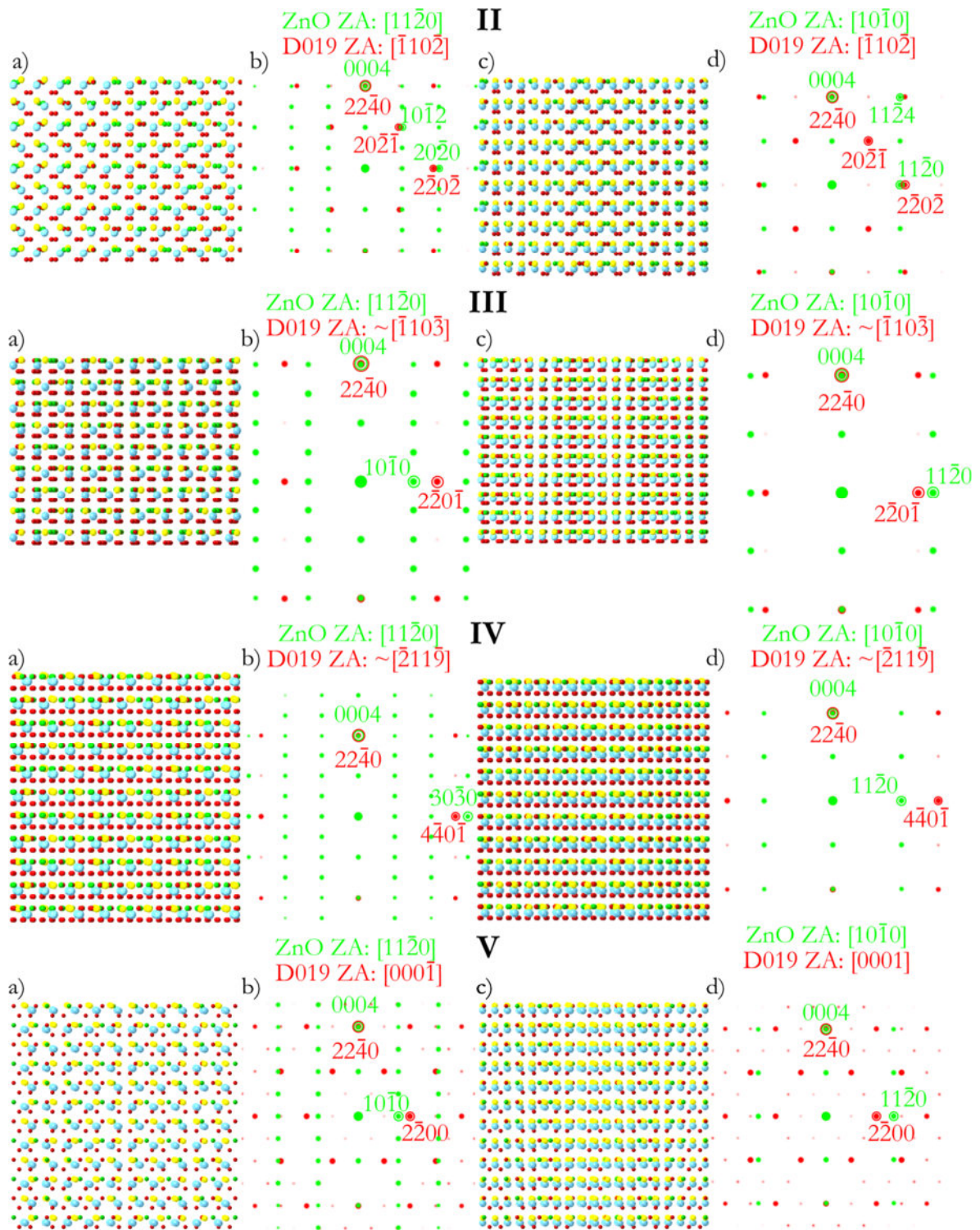
Jak wynika z diagramu fazowego Fe-Ga (Rys. 2.6), heksagonalna faza D019 jest relatywnie trudna do otrzymania, w takim sensie, że „okno” parametrów jakie są potrzebne żeby ją wyhodować jest wąskie (zakres temperatury ok 600–700 °C i 26–30% zawartości galu). Podczas procesu napyłania spodziewane warunki są dalekie od naszych (temperatura pokojowa, niższa zawartość galu), zaś najbardziej „faworyzowana” powinna być faza A2. Diagramy fazowe odnoszą się jednak do sytuacji, gdzie nie jest brany pod uwagę wpływ podłoża, zwłaszcza gdy hodowany materiał jest cienki (dziesiątki nm), co czyni go szczególnie podatnym na jego obecność. Ponadto, diagramy fazowe odnoszą się do wzrostu w równowadze termodynamicznej, co nie dotyczy osadzania magnetronowego, dlatego możliwe są odstępstwa od przewidywań opartych na diagramach fazowych. Zaproponowano więc model krystalograficzny w oparciu o wnioski płynące z analiz SAD oraz relacje krystalograficzne poszczególnych faz Fe-Ga i monokryształu ZnO. Na przykładzie fazy D019 i ZnO pokazana zostanie metoda ustalenia relacji krystalograficznych, oparta na założeniu, że im większe dopasowanie sieciowe, tym bardziej prawdopodobny jest wzrost ziarna Fe-Ga na rdzeniu ZnO.

- Najbardziej prawdopodobne modele heksagonalnej fazy D019 i rdzenia ZnO

Jak wynika z Rys. 7.8 e), wyróżnioną płaszczyzną w obrębie fazy D019 jest $(\bar{2}2\bar{0}3)$. Pierwszy rozważany przypadek możliwego ułożenia D019 i ZnO przedstawia Rys. 7.10: dla rdzenia o ścianach typu a (a–d) lub typu m (e–h). ND o przekroju zbliżonym do okrągłego zawierają oba rodzaje ścian.



Rys. 7.10 Zaproponowany model otoczki H-ND, przypadek I: relacja rdzenia ZnO o ścianach typu a oraz fazy D019 widok „od boku” (a) w przestrzeni rzeczywistej i b) odwrotnej) oraz widok „en face” po obrocie o 90° względem a) (c) w przestrzeni rzeczywistej i d) odwrotnej). Analogicznie e)–h) dla ścian ZnO typu m.

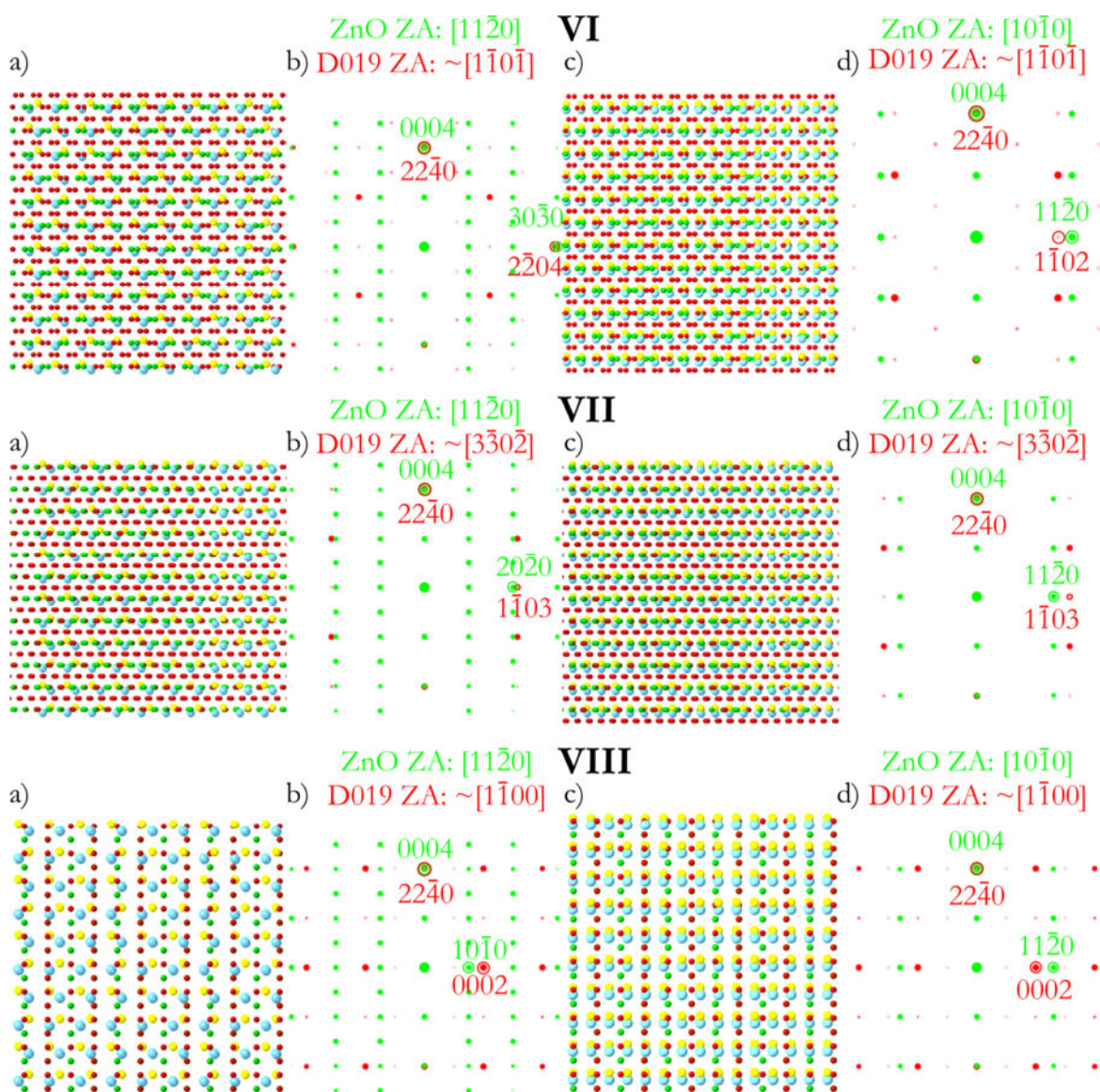


Rys. 7.11 Zaproponowany model otoczki H-ND, przypadki II–V: relacja rdzenia ZnO o ścianach typu a i fazy D019 a) w przestrzeni rzeczywistej i b) odwrotnej) widok „en face”. Analogicznie c) i d) odnoszą się do ścian typu m w ND ZnO.

Panele a) i e) ukazują interfejs rdzenia i otoczki (analogicznie do schematu Rys. 7.9 c). Zaznaczono następujące rodzaje płaszczyzn: poziome ZnO (0004) oraz D019 (2240), gdzie występuje niemalże idealne dopasowanie sieciowe; pionowe D019(2203), które nie muszą być dopasowane do ZnO (1120) w przypadku a), do ZnO (2020) w przypadku e), a także płaszczyzny wzdłuż potencjalnego kierunku wzrostu ziaren (pod kątem 45° do osi c rdzenia). W takiej projekcji nie widać jednak dopasowania sieciowego w drugim kierunku (tutaj: w głąb

kartki). Z tego powodu dopasowanie sieciowe należy ocenić w oparciu o widok analogiczny do Rys. 7.9 d), czyli na pokrytą otoczką ścianę *en face*. Taką projekcję umieszczono na panelach c) i g). Efektywnym podejściem jest analiza dopasowania sieciowego na podstawie reprezentacji obu kryształów w przestrzeni odwrotnej. Przedstawiają je panele b, d, f i h, będące symulacjami obrazów dyfrakcyjnych (wykonanych w programie Single Crystal) struktur po lewej stronie. Jak widać na obrazach d) i h), dla obu wariantów ścian rdzenia dopasowanie sieciowe występuje tylko wzdłuż jednego kierunku (refleksy, a co za tym idzie płaszczyzny ZnO (0004) i D019 ($2\bar{2}\bar{4}0$)).

By sprawdzić możliwe warianty dopasowania sprawdzano dopasowanie fazy D019 obracając ją co 1 stopień wokół osi równoległej do kierunku normalnego do płaszczyzn ($2\bar{2}\bar{4}0$) (tutaj: wokół osi pionowej). Zgodnie z Rys. 7.9 b) jest to obrót typu A. Po znalezieniu bieguna, sprawdzano wzajemne ułożenie tak zorientowanego ziarna otoczki D019 ze ścianą ZnO (dla obu przypadków rodzajów ścian). W ten sposób wygenerowano bazę potencjalnych relacji rdzeń-otoczka fazy D019, co przedstawiono graficznie (Rys. 7.10–Rys. 7.12).



Rys. 7.12 Zaproponowany model otoczki H-ND, przypadki VI–VIII: relacja rdzenia ZnO o ścianach typu a i fazy D019 a) w przestrzeni rzeczywistej i b) odwrotnej) widok „en face”. Analogicznie c) i d) odnoszą się do ścian typu m w ND ZnO.

Czerwonymi i zielonymi okręgami na symulacjach obrazów dyfrakcyjnych na Rys. 7.10–Rys. 7.12 zaznaczono potencjalnie najlepiej wzajemnie dopasowane płaszczyzny otoczki i rdzenia. Obliczono niedopasowanie sieciowe f rdzenia i fazy D019 w tychże kierunkach, zdefiniowane jako:

$$f = \frac{d_{\text{ZnO}} - d_{\text{Fe-Ga}}}{d_{\text{ZnO}}} \cdot 100\% \quad 7.1$$

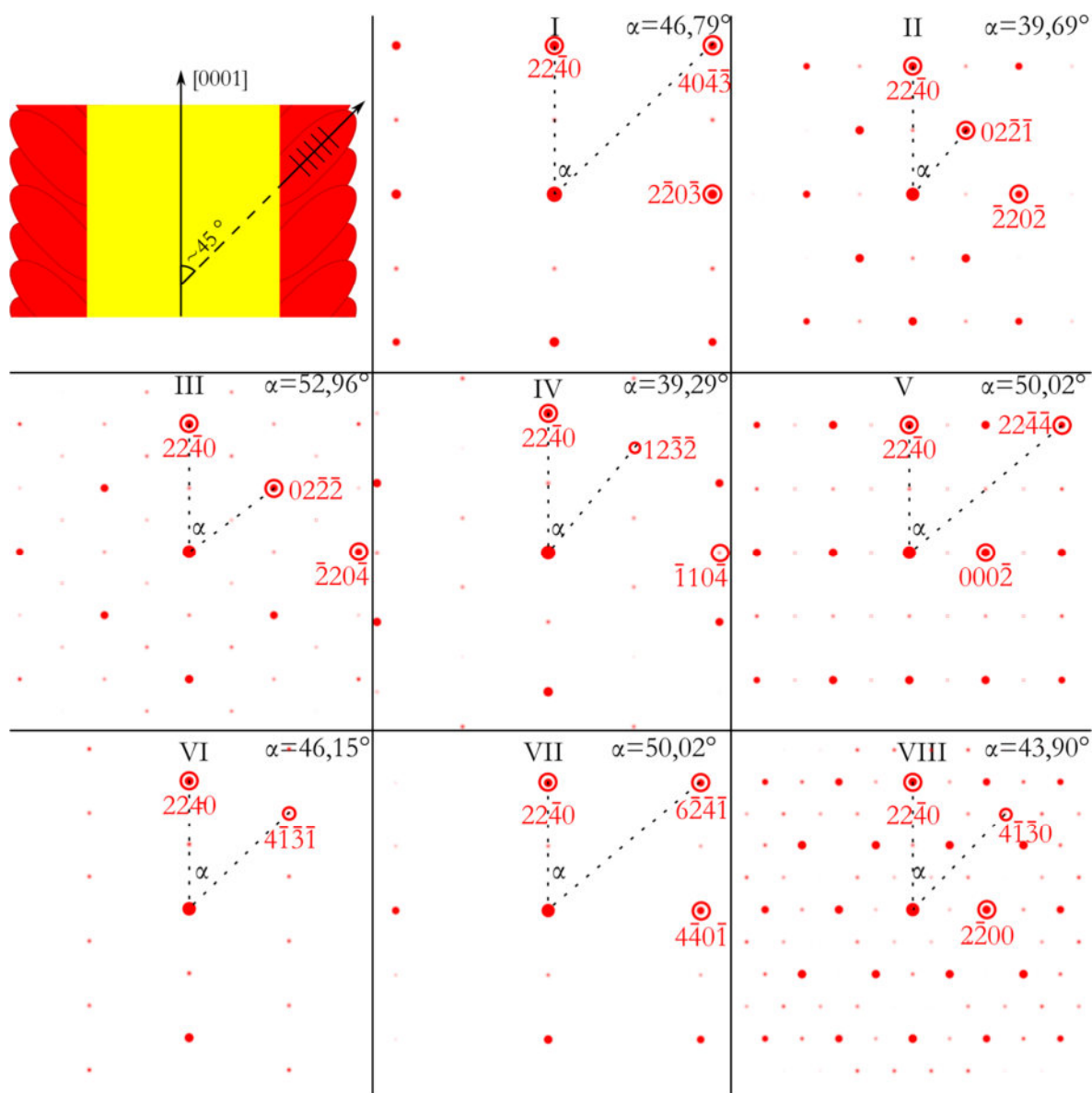
Wyniki zestawiono w Tab. 7.4. Dodatkowo, odległości międzyplaszczynowe w osi c rdzenia i jednocześnie osi obrotu ziarna otoczki wynoszą: ZnO $d_{0004} = 1,307 \text{ \AA}$ oraz D019 $d_{22\bar{4}0} = 1,300 \text{ \AA}$, co daje wartość niedopasowania $f_1 = 0,536\%$. Warto zwrócić uwagę na niemal idealne dopasowanie sieciowe ZnO i D019 w kierunkach kolejno $[0001]$ i $[11\bar{2}0]$.

Z uwagi na fakt, że rozważane jest zagadnienie niedopasowania strukturalnego w dwóch kierunkach (powierzchnia ziarna otoczki na powierzchni ściany rdzenia) wprowadzono parametr, który jest miarą niedopasowania struktur z uwzględnieniem dwóch wymiarów.

Nr	Ściana ND	Płaszczyzna ZnO [\AA]	Płaszczyzna D019 [\AA]	f_1 [%]	f_2 [%]
I	a	$d_{20\bar{2}0} = 1,451$	$d_{\bar{3}30\bar{2}} = 1,236$	0,536	14,817
	m	$d_{\bar{1}2\bar{1}0} = 1,676$	$d_{\bar{3}30\bar{2}} = 1,236$	0,536	26,253
II	a	$d_{20\bar{2}0} = 1,451$	$d_{2\bar{2}0\bar{2}} = 1,566$	0,536	-7,926
	m	$d_{\bar{1}2\bar{1}0} = 1,676$	$d_{2\bar{2}0\bar{2}} = 1,566$	0,536	6,563
III	a	$d_{10\bar{1}0} = 2,902$	$d_{\bar{2}20\bar{1}} = 2,001$	0,536	31,048
	m	$d_{\bar{1}2\bar{1}0} = 1,676$	$d_{\bar{2}20\bar{1}} = 2,001$	0,536	-19,391
IV	a	$d_{30\bar{3}0} = 0,967$	$d_{\bar{4}40\bar{1}} = 1,090$	0,536	-12,720
	m	$d_{\bar{1}2\bar{1}0} = 1,676$	$d_{\bar{4}40\bar{1}} = 1,090$	0,536	35,119
V	a	$d_{10\bar{1}0} = 2,902$	$d_{2\bar{2}00} = 2,252$	0,536	22,398
	m	$d_{\bar{1}2\bar{1}0} = 1,676$	$d_{2\bar{2}00} = 2,252$	0,536	-34,368
VI	a	$d_{30\bar{3}0} = 0,967$	$d_{\bar{2}204} = 0,981$	0,536	-1,448
	m	$d_{\bar{1}2\bar{1}0} = 1,676$	$d_{\bar{1}10\bar{2}} = 1,962$	0,536	-16,786
VII	a	$d_{20\bar{2}0} = 1,451$	$d_{\bar{1}10\bar{3}} = 1,383$	0,536	4,686
	m	$d_{\bar{1}2\bar{1}0} = 1,676$	$d_{\bar{1}10\bar{3}} = 1,383$	0,536	17,482
VIII	a	$d_{10\bar{1}0} = 2,902$	$d_{0002} = 2,180$	0,536	24,879
	m	$d_{\bar{1}2\bar{1}0} = 1,676$	$d_{0002} = 2,180$	0,536	-30,072

Tab. 7.4 Odległości międzyplaszczynowe rdzenia i fazy otoczki D019 oraz ich niedopasowanie f_1 oraz f_2 , rozważono dla znalezionych ośmiu przypadków z rozróżnieniem wariantów ścian typu a lub m rdzenia.

Modele I-VIII z Rys. 7.10–Rys. 7.12 obrazują wzajemne dopasowanie krystalograficzne „leżących” na sobie struktur i wynikają z wniosku o większej ilości występowania płaszczyzn $(2\bar{2}0\bar{3})$, co ustalono na podstawie obrazów SAD (Rys. 7.8) w widoku wzdłuż osi c rdzenia (jak Rys. 7.9 a). Niezależną obserwacją jest odchylenie „piór” otoczki o kąt 45° względem ściany rdzenia. Żeby sprawdzić, czy i jaki kierunek krystalograficzny spełnia ów warunek odchylenia należy każdy z ośmiu przypadków obrócić o 90° względem kierunku $[11\bar{2}0]$. Otrzymana wówczas będzie projekcja jak Rys. 7.9 c). Grafika Rys. 7.13 przedstawia przestrzeń odwrotną fazy D019 w perspektywie jak Rys. 7.9 c). Poszukiwany jest refleks odchylony o ok. 45° względem $(11\bar{2}0)$, potencjalnie pochodzący od płaszczyzn ułożonych wzdłuż kierunku wzrostu ziarna–„pióra”. Warto w tym miejscu zauważyć, że warunek związany z odchyleniem „piór” o 45° nie ma związku z rdzeniem w tym sensie, że niezależnie, czy w ramach rozpatrywania danego przypadku ściana ND jest typu a czy m, poszukiwane płaszczyzny otoczki będą odchylone o taki sam kąt. Z tego powodu na Rys. 7.13 pominięto rdzeń.



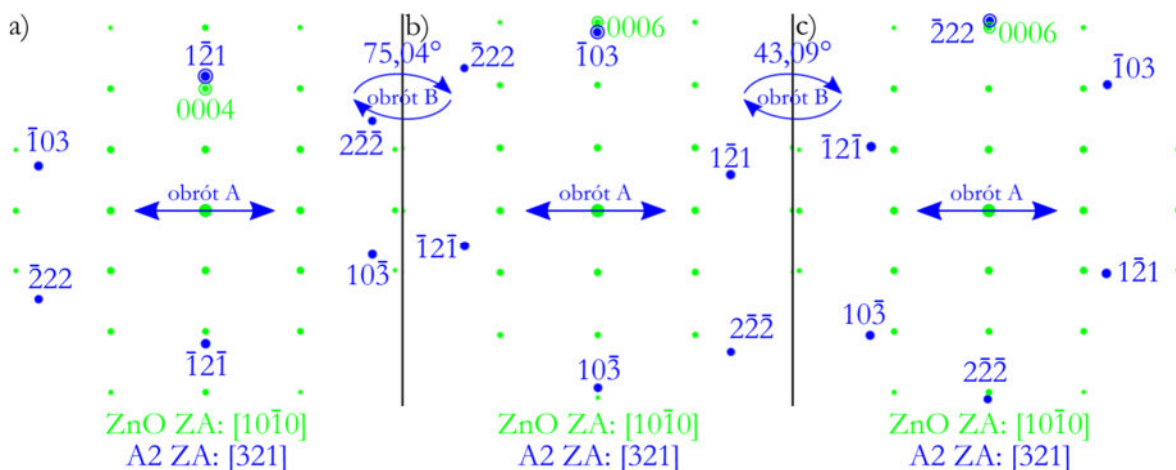
Rys. 7.13 Poszukiwania płaszczyzn odchylonych o ok 45° od osi c rdzenia. Perspektywa obrazowania otoczki (lewy górny róg) oraz obrazy przestrzeni odwrotnej fazy D019 dla przypadków I–VIII w tej perspektywie.

Analogiczną procedurę do zaprezentowanej w przypadku relacji fazy D019 z rdzeniem zastosowano do faz A2 i D03.

- Kubiczna faza A2 i rdzeń ZnO

Zgodnie z interpretacją obrazu dyfrakcyjnego Rys. 7.8 d) wyróżnioną rodziną płaszczyzn w obrębie dominującej fazy A2 jest $\{321\}$. Rozumowanie dotyczące fazy A2 było analogiczne do przypadku D019. Na Rys. 7.14 pokazano trzy alternatywne osi obrotu otoczki: $[\bar{1}21]$, $[\bar{1}03]$ i $[\bar{1}11]$, zaś odpowiadające im płaszczyzny (kolejno) $(\bar{1}21)$, $(\bar{1}03)$ i $(\bar{2}22)$ są dopasowane do płaszczyzn ZnO (kolejno): (0004) , (0006) i (0006) . Do porównania przytoczonych odległości międzypłaszczyznowych w osi $[0001]$ przykładowo wybrano ścianę m ZnO. W przeciwieństwie do analizy D019, w tym przypadku nie ma płaszczyzn otoczki niemal idealnie dopasowanych do rdzenia w osi c , dlatego rozważano obroty otoczki wokół rdzenia w dwóch stopniach swobody, nazwach uprzednio A i B (zgodnie z Rys. 7.9 b), czyli obroty wokół każdej z trzech wskazanych osi. Przyjmując kierunek $[\bar{1}21]$ za równoległy do osi c rdzenia, następnie obracając wygenerowaną fazę A2 względem nieruchomego rdzenia, otrzymano dwie takie orientacje

otoczki, że istniały pary współliniowych refleksów z rdzeniem. Odrzucono z analizy takie orientacje otoczki na ścianie rdzenia, gdzie potencjalnie pasujące do siebie pary płaszczyzn były odchyłone od siebie pod innym kątem (przyjęto próg akceptowalności na poniżej 1°). Przykładami mogą być wszystkie trzy wzajemne ułożenia otoczki z rdzeniem pokazane na Rys. 7.14: pionowe pary są współliniowe, jednak nie można wyznaczyć drugiej współliniowej pary refleksów. Taki wzrost uznano za skrajnie mało prawdopodobny, ponieważ nawet przy zbliżonej odległości międzypłaszczyznowej obu struktur, jeśli pary płaszczyzn są obrócone względem siebie, to szybko z odległością pojawia się bardzo duże niedopasowanie.



Rys. 7.14 Teoretyczne obrazy dyfrakcyjne fazy A2 otoczki i ściany m rdzenia ZnO w widoku en face na obrośniętą ścianę H-ND tak, że wyróżniona płaszczyzna (321) jest widziana na wprost w przestrzeni rzeczywistej. Panele a)–c) pokazują trzy opcje obrotu zgodnie ze stopniem swobody B; zaznaczono drugi stopień swobody obrotu (A).

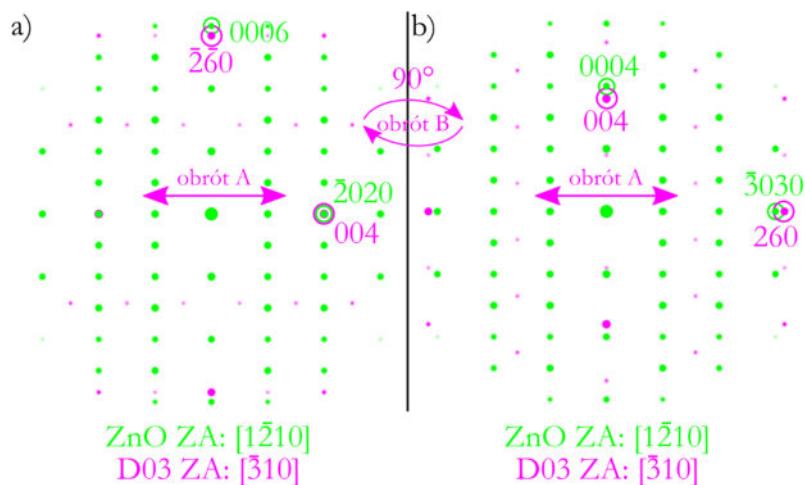
Nr	Oś obrotu	f_1 [%]	Ściana ND	Płaszc. ZnO [Å]	Płaszc. A2 [Å]	f_2 [%]	Płaszc. wzrostu	α [°]
I	$[\bar{1}2\bar{1}]$	9,162	a	$d_{30\bar{3}0}=0,967$	$d_{\bar{2}0\bar{2}}=1,028$	-6,244	$(\bar{1}10)$	30,000
	$[\bar{1}2\bar{1}]$	9,162	m	$d_{\bar{2}4\bar{2}0}=0,837$	$d_{22\bar{2}}=0,839$	-0,239		
II	$[\bar{1}0\bar{3}]$	-5,545	a	$d_{\bar{1}014}=1,191$	$d_{\bar{1}1\bar{2}}=1,187$	0,378	(213)	53,729
	$[\bar{1}0\bar{3}]$	-5,545	m	$d_{\bar{1}1\bar{2}2}=1,410$	$d_{\bar{1}2\bar{1}}=1,187$	15,836		
III	$[\bar{1}0\bar{3}]$	-5,545	a	$d_{20\bar{2}0}=1,451$	$d_{020}=1,454$	-0,241	$(\bar{1}01)$	26,565
	$[\bar{1}0\bar{3}]$	-5,545	m	$d_{\bar{1}2\bar{1}0}=1,676$	$d_{020}=1,454$	13,482		
IV	$[\bar{1}0\bar{3}]$	-5,545	a	$d_{30\bar{3}0}=0,967$	$d_{301}=0,919$	4,972	$(\bar{1}23)$	32,312
	$[\bar{1}0\bar{3}]$	-5,545	m	$d_{\bar{2}4\bar{2}0}=0,837$	$d_{301}=0,919$	-9,833		
V	$[\bar{2}2\bar{2}]$	3,651	a	$d_{30\bar{3}0}=0,967$	$d_{0\bar{1}2}=1,030$	-6,471	(011)	35,264
	$[\bar{2}2\bar{2}]$	3,651	m	$d_{\bar{1}2\bar{1}0}=1,676$	$d_{0\bar{1}1}=2,060$	-22,948		
VI	$[\bar{2}2\bar{2}]$	3,651	a	$d_{20\bar{2}0}=1,450$	$d_{\bar{1}2\bar{1}}=1,187$	18,152	(123)	22,208
	$[\bar{2}2\bar{2}]$	3,651	m	$d_{\bar{1}1\bar{2}2}=1,410$	$d_{0\bar{2}0}=1,454$	-3,078		

Tab. 7.5 Odległości międzypłaszczyznowe rdzenia i fazy otoczki A2 oraz ich niedopasowanie f_1 oraz f_2 , rozważono dla znalezionych siedmiu przypadków z rozróżnieniem wariantów ścian typu a lub m rdzenia. Podano również niedopasowanie względem każdej z trzech rozważanych osi obrotu.

Wyniki analizy geometrycznej, polegającej na opisanych obrotach otoczki względem rdzenia zamieszczono w Tab. 7.5. Znalaziono dwanaście orientacji A2 względem ścian ZnO (po sześć na typ ściany a i m) wokół trzech osi obrotu, które spełniają opisane powyżej warunki. Dla każdego przypadku podano niedopasowanie sieciowe w dwu kierunkach: wzdłuż osi c ZnO (f_1) oraz w drugim, znalezionym podczas obrotów (f_2). Obliczono dwukierunkowy parametr niedopasowania strukturalnego w rozważanej orientacji F. Analogicznie do rozważań fazy D019, powyższa część odnosząca się do A2 dotyczyła projekcji na wprost ściany obrośniętej otoczka. W celu znalezienia potencjalnych kierunków wzrostu mogących nadawać teksturę wyznaczono i zamieszczono w Tab. 7.5 płaszczyzny wzrostu i odchyleniem do osi rdzenia o kąt najbliższy 45°.

- Kubiczna faza D03 i rdzeń ZnO

Jak pokazano na Rys. 7.15, faza D03 posiada dwa potencjalne dobre dopasowania w kierunku osi c ND: płaszczyzny $(\bar{2}60)$ oraz (004) , które są dopasowane do płaszczyzn ZnO (kolejno): (0006) – panel a) i (0004) – panel b). Wykonując obroty otoczki wygenerowano bazę pięciu możliwych przypadków potencjalnie dobrego dopasowania strukturalnego ZnO i D03, z wyszczególnieniem ścian m i a ND.



Rys. 7.15 a) Teoretyczne obrazy dyfrakcyjne fazy D03 otoczki i rdzenia ZnO o ścianie a w widoku *en face* na obrośniętą ścianę H-ND tak, że wyróżniona płaszczyzna $(\bar{3}10)$ jest widziana na wprost w przestrzeni rzeczywistej.

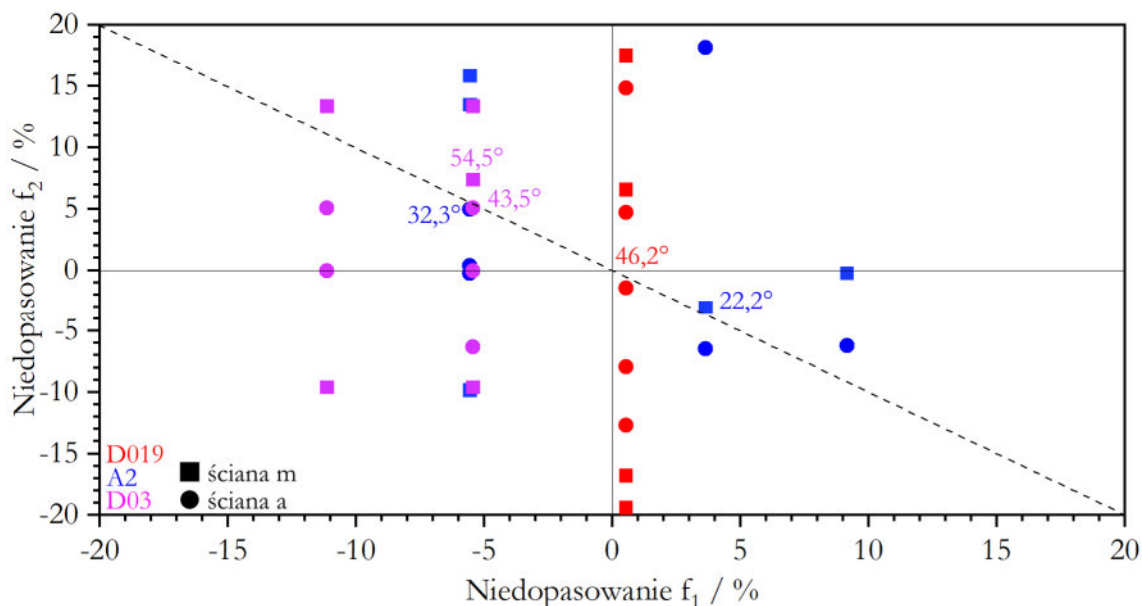
Stworzono Tab. 7.6 zawierającą analogiczne do Tab. 7.5 informacje.

Nr	Oś obrotu	f_1 [%]	Ściana ND	Płaszc. ZnO [Å]	Płaszc. D03 [Å]	f_2 [%]	Płaszc. wzrostu	α [°]
I	[130]	-5,419	a	$d_{20\bar{2}0}=1,451$	$d_{00\bar{4}}=1,452$	-0,052	$(\bar{2}40)$	45,000
	[130]	-5,419	m	$d_{\bar{1}2\bar{1}0}=1,676$	$d_{00\bar{4}}=1,452$	13,351		
II	[130]	-5,419	a	$d_{\bar{2}203}=1,115$	$d_{42\bar{2}}=1,185$	-6,314	$(\bar{1}3\bar{3})$	54,523
	[130]	-5,419	m	$d_{\bar{2}4\bar{2}0}=0,837$	$d_{\bar{6}2\bar{4}}=0,776$	7,376		
III	[130]	-5,419	a	$d_{30\bar{3}0}=0,967$	$d_{\bar{6}20}=0,918$	5,086	$(13\bar{3})$	43,492
	[130]	-5,419	m	$d_{\bar{2}4\bar{2}0}=0,837$	$d_{\bar{6}20}=0,918$	-9,603		
IV	[001]	-11,121	a	$d_{30\bar{3}0}=0,967$	$d_{\bar{2}60}=0,918$	5,086	$(3\bar{1}3)$	46,509
	[001]	-11,121	m	$d_{\bar{2}4\bar{2}0}=0,837$	$d_{\bar{2}60}=0,918$	-9,603		
V	[001]	-11,121	a	$d_{20\bar{2}0}=1,451$	$d_{040}=1,452$	-0,055	(202)	45,000
	[001]	-11,121	m	$d_{\bar{1}2\bar{1}0}=1,676$	$d_{040}=1,452$	13,351		

Tab. 7.6 Odległości międzypłaszczyznowe rdzenia i fazy otoczki D03 oraz ich niedopasowanie f_1 oraz f_2 , rozważono dla znalezionych pięciu przypadków z rozróżnieniem wariantów ścian typu a lub m rdzenia. Podano kąt odchylenia (α) potencjalnej płaszczyzny prostopadłej do kierunku wzrostu ziaren.

- Zestawienie faz D019, A2 i D03 z ZnO

Celem porównania dopasowania faz do rdzenia sporządzono Rys. 7.16, będący wspólnym wykresem obliczonych niedopasowań w dwóch kierunkach: f_1 oraz f_2 , w zakresie $\pm 20\%$. Faza D019 jest oznaczona czerwonymi symbolami, D03 – fioletowymi, zaś A2 – niebieskimi. Kwadraty reprezentują dopasowania do ściany m podłoża ZnO, z kolei kółka do ściany a. Punkty znajdujące się w II i IV ćwiartce układu współrzędnych są generalnie lepszymi dopasowaniami, ponieważ odpowiadają sytuacji, gdy ziarno w jednym kierunku jest rozciągane, a w drugim ściskane. Sytuacji, gdy materiał jest tak samo ściskany, jak rozciągany odpowiada przerywana linia. Czym bliżej punktu (0,0), tym lepsze dopasowanie. Dla punktów najlepiej spełniających opisane warunki zaznaczono odpowiadający im kąt odchylenia ziarna α (zaokrąglony do $0,1^\circ$).



Rys. 7.16 Niedopasowania strukturalne f_1 oraz f_2 do ściany ND ZnO, na której odbywa się wzrost. Przypadki wszystkich rozpatrywanych faz: D019 (czerwony), A2 (niebieski) i D03 (fioletowy).

Na podstawie Rys. 7.16 wyznaczono teoretycznie najlepsze dopasowania ziaren otoczki do podłoża będącego ND ZnO o ścianach a lub m:

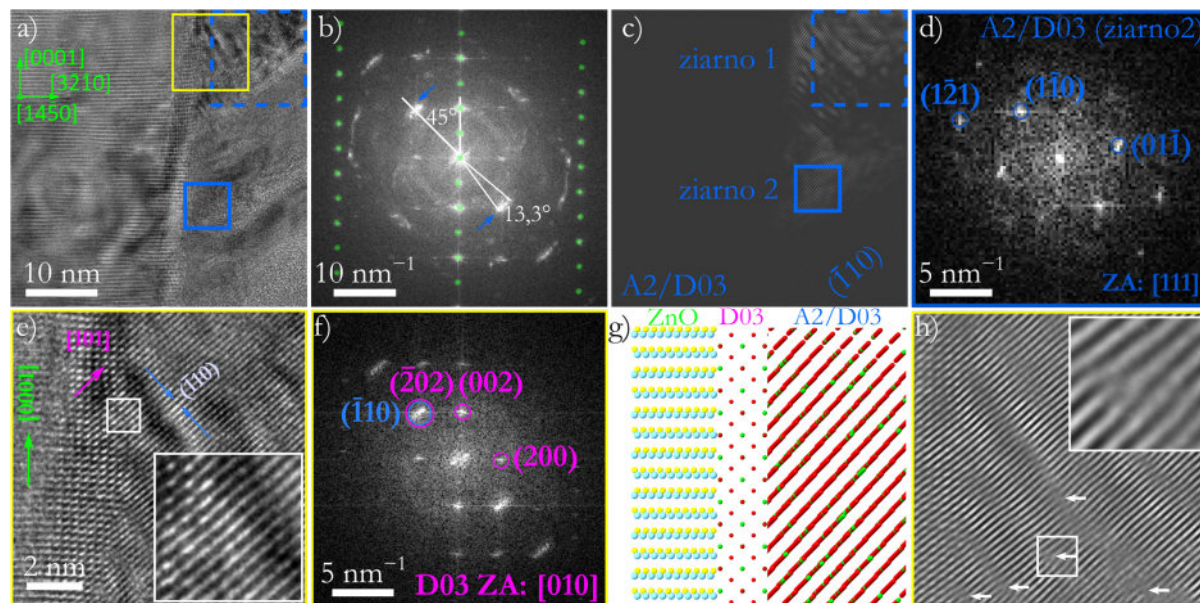
- Faza D019 (czerwona): wariant VI (z Tab. 7.4), na ścianie a-ZnO; odchylenie ziaren o $46,2^\circ$ od osi c rdzenia, przy niedopasowaniach $0,536\%$ i $-1,448\%$; płaszczyzny wzrostu: $(41\bar{3}1)$.
- Faza D03 (fioletowa):
 - Wariant II, ściana m-ZnO; odchylenie ziaren $54,5^\circ$ od osi c rdzenia, przy niedopasowaniach $-5,419\%$ i $7,376\%$.
 - Wariant III, ściana a-ZnO; odchylenie ziaren $43,5^\circ$ od osi c rdzenia, przy niedopasowaniach $-5,419\%$ i $5,086\%$; płaszczyzny wzrostu: $(1\bar{3}\bar{3})$.
- Faza A2 (niebieska):
 - Wariant IV, ściana a-ZnO; odchylenie ziaren $32,3^\circ$ od osi c rdzenia, przy niedopasowaniach $-5,545\%$ i $4,972\%$.
 - Wariant VI, ściana m-ZnO; odchylenie ziaren $22,2^\circ$ od osi c rdzenia, przy niedopasowaniach $3,651\%$ i $-3,078\%$.

Jednocześnie wszystkie dopasowania zamieszczone w Tab. 7.4 – Tab. 7.6 uznano za racjonalne i realne do otrzymania w procesach wzrostu.

7.2.2 Modele granicy rdzeń-ziarna otoczki na podstawie obrazów HRTEM

Na Rys. 7.17 a) przedstawiono obraz HR-TEM przekroju wzdłużnego H-ND. W takiej projekcji, gdzie oś wzrostu rdzenia $[0001]$ jest skierowana pionowo, ziarna otoczki są widoczne jako odchylone od rdzenia o kąt 45° . Rdzeń ZnO jest obrazowany wzdłuż kierunku $[14\bar{5}0]$. Oznacza to, że ściany rdzenia są ustawione pod kątem do preparatu, w zależności, czy są one typu a, czy m, to kąt ten wynosi kolejno $49,1066^\circ$ (między $[11\bar{2}0]$ a $[14\bar{5}0]$) oraz $19,1066^\circ$ (między $[10\bar{1}0]$ a $[14\bar{5}0]$). Na Rys. 7.17 b), przedstawiającym 2DFFT z części a), zauważono dominującą intensywność paru refleksów otoczki, które zaznaczono za pomocą niebieskich strzałek. Dzięki określeniu kierunków krystalograficznych rdzenia, można zauważyć, że wskazane silne refleksy otoczki są odchylone od kierunku $[0001]$ ZnO pod kątem 45° . Rozmycie refleksów wyznaczono

na ok. $13,3^\circ$. Obliczono, że odpowiadają one odległości międzypłaszczyznowej $d=20/9,931 \text{ nm}^{-1} \approx 2,01 \text{ \AA}$, co na podstawie Tab. 7.3 oraz analizy obrazu 2DFFT panelu d) wskazuje na fazę A2/D03 (w analizowanej projekcji są nierozróżnialne). Oznaczenia indeksów przyjęto zgodnie z fazą A2 (w przypadku D03 należy pomnożyć podane na Rys. 7.17 indeksy razy dwa). Po odfiltrowaniu wskazanych refleksów za pomocą maski (filtrowanie Braggowskie) uzyskano obraz płaszczyzn $(\bar{1}10)$ w przestrzeni rzeczywistej. Za pomocą tej procedury wyodrębniono dwa ziarna, które są zaznaczone niebieskimi ramkami na panelu a): ziarno 1 linią przerywaną oraz ziarno 2 ciągią. Ziarno 1 jest ustawione w taki sposób, że tylko jedne płaszczyzny są równoległe do wiązki elektronowej, pozostałe zaś dowolnie (Rys. 7.17 c). Mniejsze ziarno 2, którego obraz 2DFFT widnieje na panelu d), jest zorientowane i nieznacznie obrócone względem ziarna 1, co jest również widoczne poprzez rozmycie refleksów na panelu b).



Rys. 7.17 a) Obraz HR-TEM podłużnego przekroju H-ND wraz z kierunkami krystalograficznymi rdzenia; b) 2DFFT obrazu a): zielonymi kropkami zaznaczono refleksy pochodzące od rdzenia, zaś strzałki wskazują na dominujący refleks w otoczce. c) odfiltrowany braggowsko obraz a) w oparciu o wskazaną strzałkami parę refleksów. Panel d) jest obrazem 2DFFT z obszaru zaznaczonego na obrazie a) niebieskim kwadratem narysowanym ciągią linią; widoczny fragment ziarna A2/D03. Obszar w żółtej ramce na panelu a) powiększono na e). Odpowiadający mu wygenerowany model podwójnego interfejsu ZnO || D03 || A2/D03 widoczny jest na g). Na podstawie 2DFFT z obu ziaren otoczki (f) odfiltrowano braggowsko parę płaszczyzn $(\bar{1}10)_{A2/D03}$ i $(\bar{2}02)_{D03}$ i tak otrzymany obraz nałożono na rzeczywisty obraz HRTEM (h). Strzałkami zaznaczono dyslokacje.

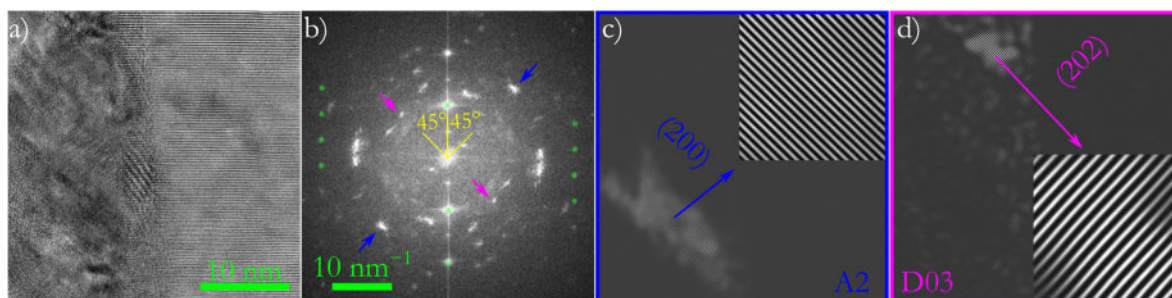
Wzdłuż rdzenia zaobserwowano cienką (ok 3 nm) warstwę fazy D03. Rys. 7.17 e) przedstawia w większym powiększeniu obszar zaznaczony żółtą ramką na panelu a), w obrębie którego znajdują się dwa interfejsy: $[0001]_{ZnO} || [001]_{D03}$, gdzie obie struktury są w biegunach oraz warstwa D03, z której wyrasta ziarno 1, przedstawione uprzednio na panelu c). Jak można zaobserwować na przybliżonym fragmencie interfejsu D03 || A2/D03 na panelu e), jedynie równoległe do wiązki elektronowej płaszczyzny A2/D03: $(\bar{1}10)$ dobrze odpowiadają płaszczyznom $(\bar{2}02)$ D03. Wzajemne ułożenie płaszczyzn obu kryształów otoczki można odczytać z panelu f) – obrazu 2DFFT wyznaczonego z obrazu HR-TEM e). W oparciu o wynik analizy na temat wzajemnego ułożenia oraz orientacji krystalograficznej obserwowanych

kryształów zaproponowano atomowy model interfejsu, pokazujący model granicy hybrydowej (Rys. 7.17 g). Obliczono następujące niedopasowania:

- $(0002)_{\text{ZnO}} \parallel (002)_{\text{D03}}$, $f = -11,1\%$ (w odniesieniu do rdzenia)
- $(\bar{2}02)_{\text{D03}} \parallel (\bar{1}10)_{\text{A2/D03}}$, $f = -0,1\%$ (w odniesieniu do D03)

Stała sieci ZnO jest mniejsza ($d_{\text{ZnO}(0002)} = 2,61300 \text{ \AA}$; $d_{\text{D03}(002)} = 2,9035 \text{ \AA}$), parametr f jest ujemny i o dość dużej wartości, więc warstwa D03 jest koherentna, pseudomorficzna i silnie ściskana. W drugim przypadku stała sieci D03 jest mniejsza ($d_{\text{D03}(\bar{2}02)} = 2,05308 \text{ \AA}$, $d_{\text{A2/D03}(\bar{1}10)} = 2,05556 \text{ \AA}$), więc rosnące na niej ziarno A2/D03 jest ściskane i zrelaksowane plastycznie. Wynikiem tego pojawiają się dyslokacje w A2/D03, które zaznaczono strzałkami na Rys. 7.17 h), widoczne są zanikające płaszczyzny D03 (trzy płaszczyzny D03 przechodzą w dwie płaszczyzny A2/D03). Należy zaznaczyć, że kierunek odchylony o 45° do osi c rdzenia w cienkiej warstwie D03 został wytypowany w rozważaniach w podrozdziale 7.2.1 (wariant V, Tab. 7.6). Płaszczyzny A2/D03: $(\bar{1}10)$ ziaren odchylonych w związku z teksturą zostały wyznaczone w przewidywaniach teoretycznych (wariant I, Tab. 7.5).

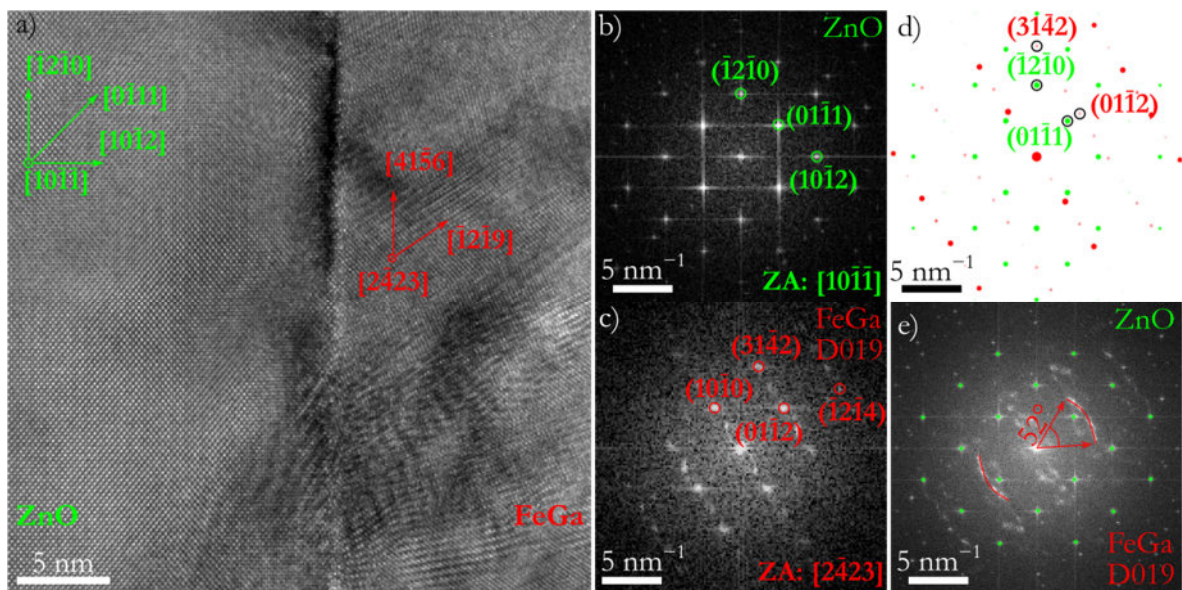
Na obrazie 2DFFT (Rys. 7.18 b) odpowiadającym obrazowi HR-TEM (Rys. 7.18 a), zauważono dwie pary refleksów pochodzących od otoczki pod kątem 45° względem osi c rdzenia i oznaczono je kolorem niebieskim i fioletowym. Obliczono następujące odległości międzypłaszczyznowe: $d = 20/13,87 \text{ nm}^{-1} \approx 1,44 \text{ \AA}$ (niebieskie), wskazuje na płaszczyzny (200) fazy A2 lub (400) D03 oraz $d = 20/9,57 \text{ nm}^{-1} \approx 2,09 \text{ \AA}$ (fioletowe) odpowiadające płaszczyznom (202) fazy D03 lub (101) A2. Na panelach c) i d) pokazano odfiltrowane obrazy przy użyciu maski nałożonej na niebieskie i fioletowe refleksy. W ten sposób przedstawiono odfiltrowany obraz płaszczyzn przyjmując na potrzeby graficznego przedstawienia A2(200) (c) oraz D03(202) (d).



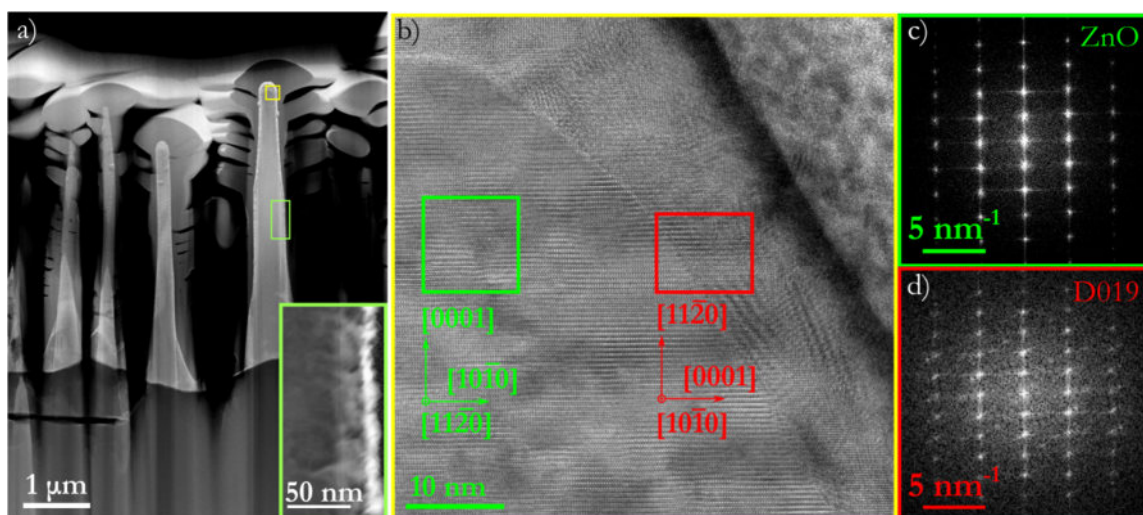
Rys. 7.18 a) Obraz HR-TEM podłużnego przekroju H-ND; b) 2DFFT obrazu a): zielonymi kropkami zaznaczono refleksy pochodzące od rdzenia, zaś strzałki wskazują na pary refleksów w otoczce. Odfiltrowany braggowsko obraz w oparciu o wskazaną strzałkami parę refleksów: c) zaznaczone niebieską strzałką i d) fioletową.

Na Rys. 7.19 zamieszczono analizę obrazu HR-TEM wykonanego z przekroju H-ND pod kątem 45° (przekrój jak na Rys. 7.7 c). W tej orientacji odchylone pod kątem 45° względem osi c rdzenia ziarna prezentowane są „na płasko”. Widoczne jest ziarno Fe-Ga, które zidentyfikowano jako fazę D019. Określono kierunki krystalograficzne dla obu kryształów, co naniesiono na Rys. 7.19 a). Obliczono, że między normalnymi do płaszczyzn $(0\bar{1}\bar{1}1)_{\text{ZnO}}$ a $(01\bar{1}2)_{\text{Fe-Ga}}$ (czyli kierunkiem $[\bar{1}2\bar{1}9]_{\text{Fe-Ga}}$) jest kąt $1,35^\circ$, więc można je uznać za niemal równoległe. Panele b) i c) Rys. 7.19 przedstawiają obrazy 2DFFT kolejno rdzenia i otoczki z opisanymi refleksami (płaszczyznami), co zbiorczo przedstawiono jako wygenerowany obraz dyfrakcyjny na panelu d). 2DFFT wykonane z całego obrazu Rys. 7.19 a) widoczne jest na części e).

Refleksy pochodzące od płaszczyzn $(01\bar{1}2)$, czyli prostopadle w kierunku wzrostu ziarna $[\bar{1}2\bar{1}9]$ są „rozmyte” w zakresie 52° , co pokazuje, że na większym obszarze mniejsze wydzielenia rosną wzdłuż takiego samego kierunku, lecz tracą orientację względem rdzenia.



Rys. 7.19 a) Obraz HR-TEM przekroju 45° H-ND przedstawiający fragment rdzenia ZnO i ziarno Fe-Ga D019. Panele b) i c) pokazują 2DFFT kolejno z rdzenia i z ziarna, natomiast d) transformatę całego obrazu z panelu a). Na obrazie e) widoczne są zbiorczo teoretyczne obrazy dyfrakcyjne rdzenia i ziarna.



Rys. 7.20 Przekrój wzdłużny H-ND. a) obraz STEM w małym powiększeniu lameli z kilkoma nanodrutami. b) powiększony rejon czubka ND zaznaczonego na części a). Na podstawie obrazów 2DFFT podano orientacje krystalograficzne rdzenia (c) i ziarna D019 (d).

Rys. 7.20 jest kolejnym przykładem znalezionego ziarna w otoczkę, niewielkiego wydzielienia D019 na heterogranicy z rdzeniem. Na podstawie analizy obrazów 2DFFT fragmentów rdzenia i ziarna zaznaczonych kolejno zieloną i czerwoną ramką określono relacje epitaksjalne: $[0001]_{\text{ZnO}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{D019}}$ oraz $[11\bar{2}0]_{\text{ZnO}} \parallel [10\bar{1}0]_{\text{D019}}$. Ciekawą obserwacją jest, że pomimo iż w innych fragmentach badanego H-ND była obserwowana tekstura piór (zbliżenie na seledynowe okienko na części a), to sam czubek zdaje się pozbawiony takiej morfologii. Zlokalizowano wydzielenie fazy D019 na interfejsie z ZnO. W przypadku prezentowanego na Rys. 7.20 przekroju wzdłużnego, w przeciwieństwie do Rys. 7.17 i Rys. 7.18, rdzeń został wycięty w taki sposób, że preparat obrazowany „na płasko” zorientowany wzdłuż ściany rdzenia bądź narożnika dwóch ścian. Niestety, rozróżnienie z całkowitą pewnością tych dwóch możliwych przypadków, czyli wskazanie typu ścian ND w oparciu o przekrój wzdłużny jest bardzo trudne.

Na podstawie przykładowych obserwacji HRTEM, które zostały przedstawione w podrozdziale 7.2.2, a także rozważań zamieszczonych w podrozdziale 7.2.1 można wysnuć wniosek, że

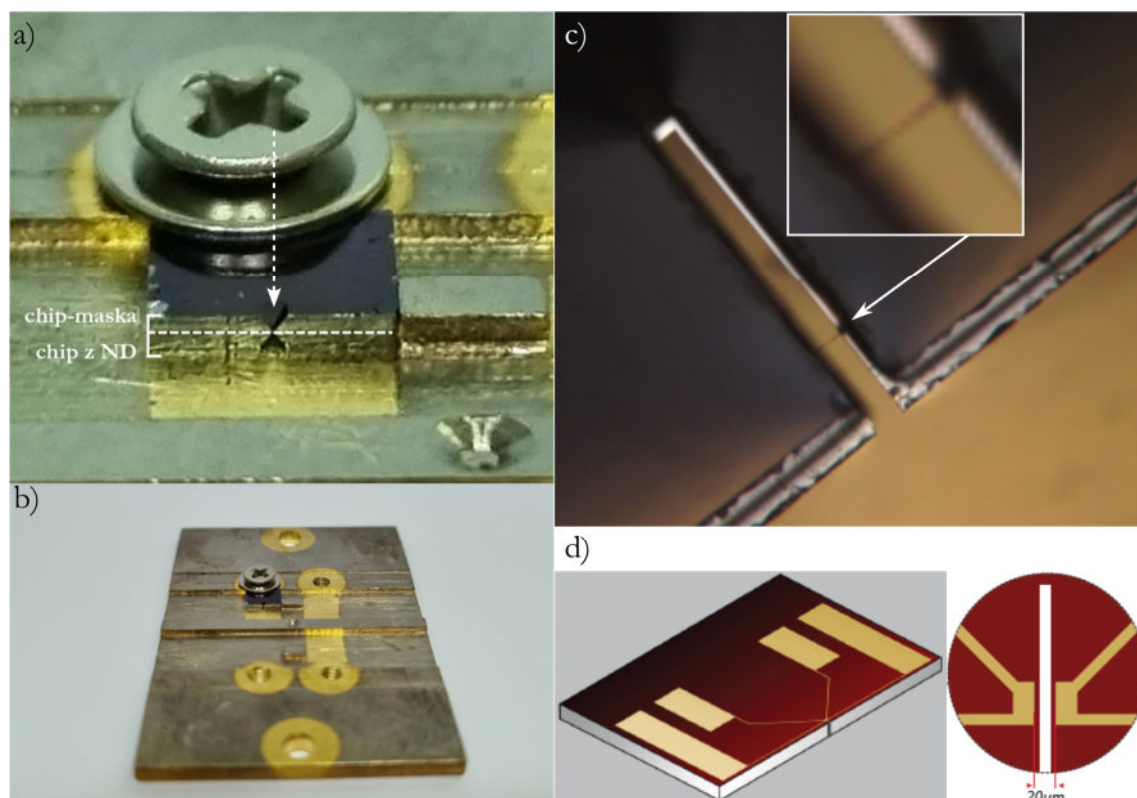
tekstura otoczek nie jest powiązana z jednym, konkretnym kierunkiem krystalograficznym Fe-Ga. Znajdowane różne kierunki wzrostu poszczególnych ziaren świadczą o tej różnorodności. Jednocześnie, losowo wybrane H-ND do analiz HRTEM istotnie zawierają orientacje ziaren wskazane jako prawdopodobne (ujęte w Tab. 7.4 – Tab. 7.6). Analizy obrazów HRTEM odpowiadają przejętemu założeniu w określaniu dominujących cech na podstawie SAD. Faktycznie, istotna część wskazanych ziaren odpowiada wyróżnionym pierścieniom na SAD, ale nie są to jedyne rozwiązania (inne pierścienie również miały niezerową intensywność). Przyjęte, bardzo intuicyjne założenie, że lepsze dopasowanie sieciowe ziarna do podłoża uprawdopodobnia wzrost takiego kryształu zdaje się nie być jedynym kryterium, poza np. czysto termodynamicznym. Można również postawić hipotezę, że może zachodzić analogiczny proces do tego, który powoduje wzrost kolumnowy na podłożu podczas napyłania. Mianowicie, po zarodkowaniu ziaren statystycznie związanych z teksturą, wzrost ziaren w innej morfologii niż odchylenie 45° nie jest możliwe, ponieważ ziarna rosnące wzdłuż innego kierunku byłyby „blokowane”, przez szybkorosnące odchyłone. Zagadnienie tekstury jest więc bardzo skomplikowanym zagadnieniem, udało się jednak wskazać trendy wydedukowane teoretycznie, aczkolwiek poparte eksperymentalnie (SAD, HRTEM).

7.3 Wnioski z rozdziału

- Przeprowadzono analizę EDX składu otoczek, na podstawie której wywnioskowano, że skład otoczek w poszczególnych procesach oscyluje wokół 80–85% at. żelaza i nie różni się znacząco między pomiarami H-ND pochodzących z różnych procesów. Tym samym, proces zdaje się być mało czułym na moc magnetronu oraz pozostałe, niekontrolowane parametry na poziomie czułości późniejszego badania EDX.
- Stwierdzono brak segregacji pierwiastkowej (w granicy czułości metody i rozdzielczości przestrzennej) zarówno w obrębie danego ziarna, jak i porównując ziarna między sobą. Orientacja powierzchni, na której osadzana jest otoczka nie wpływa na skład chemiczny.
- Wyznaczony skład w zakresie 80–85% at. żelaza odpowiada zakresowi silnej magnetostrykcji stopu Fe-Ga.
- Zauważono występowanie anizotropii morfologii otoczki w formie podłużnych ziaren odchylonych pod kątem 45° od osi c rdzenia. Wywnioskowano, że przyczyną powstania tekstury otoczki jest wpływ struktury rdzenia pełniącego rolę podłoża wzrostu ziaren. Jednocześnie wykluczono przyczynę takiego wzrostu z powodu geometrii układu magnetronowego.
- W otoczkach zidentyfikowano trzy fazy Fe-Ga: kubiczne, trudno rozróżnialne, ferromagnetyczne A2 i D03 oraz heksagonalną, paramagnetyczną D019.
- Powiązano nadspodziewanie jasne pierścienie na SAD z wyróżnionymi (częściej występującymi) płaszczyznami poszczególnych faz Fe-Ga. Na ich podstawie oraz niedopasowań ZnO i orientacji ziaren Fe-Ga w wyróżnionych orientacjach przedstawiono zbiór prawdopodobnych kierunków ziaren, tłumaczących obserwowaną morfologię.
- W większości badanych preparatów obserwowano wzrost wydłużonych ziaren z rdzenia. Zaobserwowano także przykład wystąpienia kilkunanometrowej warstwy Fe-Ga na rdzeniu, na której wyrosło podłużne ziarno.

8. Eksperymenty z otoczkami Fe-Ga

Przygotowanie prototypu pojedynczego ND ZnO/Fe-Ga oparto na dwóch podejściach. Pierwszy z nich polegał na skontaktowaniu ND ZnO na chipie w taki sam sposób, jak do badań samego rdzenia. Następnie, z wykorzystaniem mikroskopu optycznego, na ów chip nałożono maskę. Rolę maski pełnił czysty chip tego samego typu. Powstała „kanapka” (Rys. 8.1 a) została umieszczona w kompatybilnym z napyłarką magnetronową uchwycie (Rys. 8.1 b). Jediną nieosłoniętą przez maskę częścią dolnego chipa jest ND ZnO. Zdjęcie w widoku z góry przez otwór w masce oraz otwór w docelowym chipie, wraz z zamocowanym ND ZnO jest przedstawione na Rys. 8.1 c). Kierunek patrzenia z panelu c) został zaznaczony przerywaną strzałką na panelu a). Z kolei schemat chipa przedstawiono na Rys. 8.1 d), gdzie widoczna jest szczelina nad którą wisi zamocowany ND. Owe nacięcie stanowi także otwór w masce, przez który napyłana jest otoczka. Warto zauważyć, że kontakty elektryczne również są osłonięte. Przez efekt cieniowania podczas napyłania oraz odsunięcie kontaktów elektrycznych od brzegu nacięcia możliwe jest skuteczne uniknięcie zwarcia otoczki do kontaktu elektrycznego.

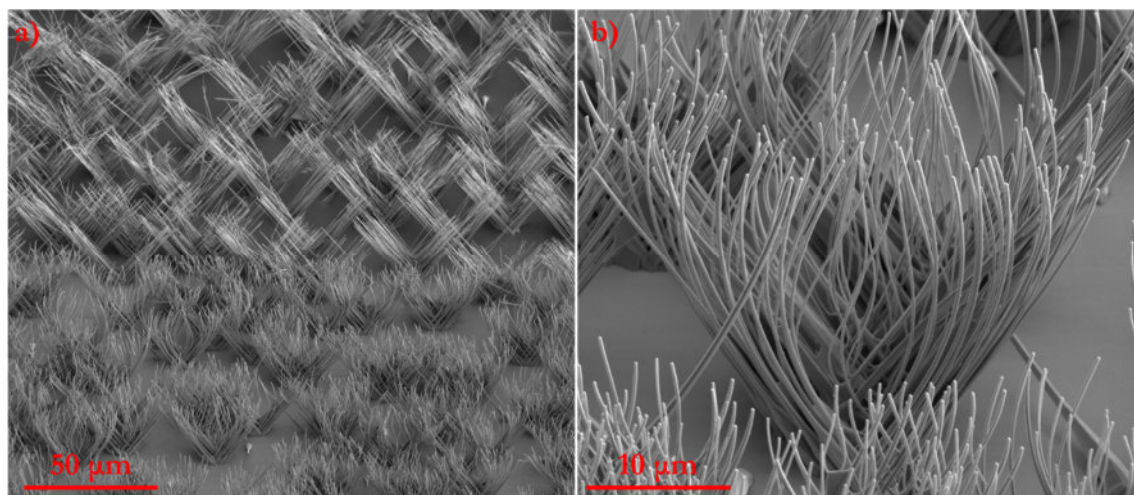


Rys. 8.1 Zestaw do napyłania otoczki Fe-Ga na skontaktowanym ND ZnO. a) Zdjęcie chipa przykrytego maską – oba obiekty są zamocowane w uchwycie do napyłarki widocznym na panelu b). c) Przedstawia zdjęcie z mikroskopu optycznego z góry konstrukcji chip-maski wraz z widocznym ND. d) Schemat używanych chipów z widoczną szparą (zaczepnięto z broszury producenta Protochips¹⁹²).

W efekcie procesu otrzymano skontaktowane H-ND ZnO z półotoczką Fe-Ga, czego przykład przedstawia obraz SEM na Rys. 8.6 c).

Innym podejściem są próby przenoszenia bezpośrednio H-ND na chip, a następnie kontaktowanie go. Głównym problemem jest fakt, że konieczne jest użycie H-ND, którego co najmniej jeden koniec nie jest pokryty otoczką. Tylko wówczas jest możliwe uzyskanie kontaktu do rdzenia i uniknięcie zwarcia do metalicznej otoczki. Podłoże z wyhodowanymi ND ZnO zostało pokryte maskami, aby zakryć część napyłanego obszaru. Wykonano próby selektywnego napyłania przez układ masek. Zastosowano maski krzemowe z wytrawionymi litograficznie

otworami. Dzięki temu w trakcie napyłania na pochyłone ND (na podłożu m-szafirowym) uzyskano częściowe pokrycie Fe-Ga na krawędziach okien maski. W ten sposób można wytworzyć półotoczki, pozostawiając jednocześnie niepokryty fragment rdzenia ZnO. Używano również nakładanych na siebie siatek TEM jako masek. Przykład działania najprostszej maski – pojedynczej siatki TEM pokazano na Rys. 8.2. Pod wpływem procesu napyłania, ND ZnO wyhodowane na podłożu m-szafirowym ulegają odchyleniu, przez co „krzaki” ZnO oraz ZnO/Fe-Ga są łatwo rozróżnialne na obrazie Rys. 8.2 a). Zbliżenie na napyłony obszar jest widoczne na panelu b). W celu otrzymania H-ND, które są tylko częściowo napyłone konieczne jest użycie masek o bardzo niewielkich oczkach lub nałożenie kilku masek na siebie. Następnie konieczne było odnalezienie i wybranie H-ND z wykorzystaniem mikroskopu SEM, spełniającego warunek częściowego pokrycia, co okazało się trudnym zadaniem.



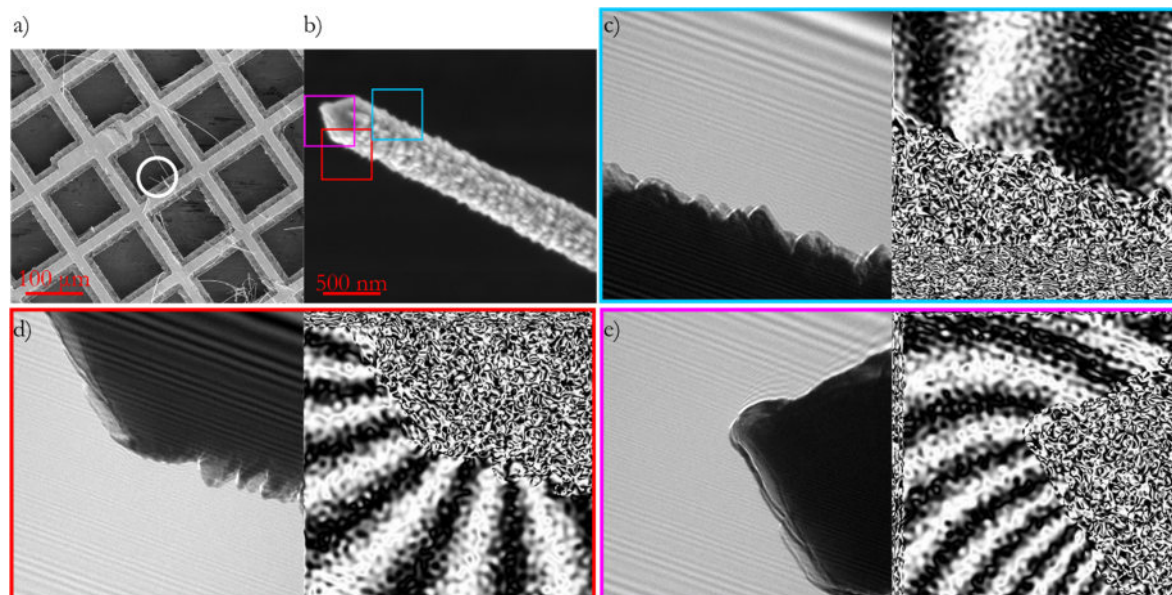
Rys. 8.2 Obrazy SEM wykonane w a) mniejszym i b) większym powiększeniu napyłonego przez maskę podłoża m-szafirowego z ND ZnO pochyłonymi pod kątem 60° . Na panelu a) widoczny jest ślad granicy oczka maski, zaś na b) napyłony cały zbiór ND.

Dotychczasowe próby wykazały, że pierwszy ze sposobów jest łatwiejszy i pozwolił na wytworzenie prototypu skontaktowanego H-ND ZnO z półotoczką Fe-Ga na chipie.

8.1 Magnetyzm otoczek Fe-Ga

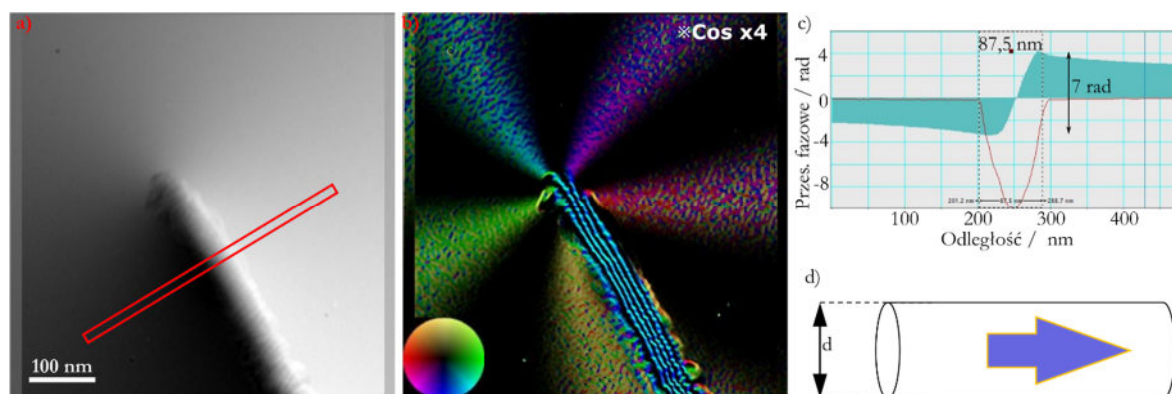
H-ND zostały zbadane za pomocą holografii pozaosiowej techniką *upside-downside* (opisaną w podrozdziale 4.1.7). Próbka została namagnesowana *ex-situ* polem o wartości indukcji 1,5 T w płaszczyźnie próbki. Po wykonaniu hologramów w pozycji „*upside*” uchwyt z preparatem musiał zostać wyjęty z kolumny mikroskopu, by mógł być odwrócony na drugą stronę – „*downside*”. Aby uniknąć przemagnesowania soczewką obiektywu w trakcie wyjmowania uchwyty wyłączone ją. Odwróconą próbkę w uchwycie ponownie namagnesowano. Zrobiono to w analogiczny sposób do pierwszego namagnesowania, z tą różnicą, że za drugim razem zwrot wektora indukcji magnetycznej był przeciwny. Na Rys. 8.3 a) zamieszczono obraz SEM próbki przygotowanej do badań holograficznych. Próbkę przygotowano w następujący sposób: na siatkę miedzianą bez filmu węglowego naniesiono H-ND przesuwając siatkę po podłożu, następnie umieszczono całość w mikroskopie SEM/FIB, po czym część H-ND przymocowano do siatki za pomocą depozycji platyny systemem GIS. H-ND, który został zbadany techniką holografii jest widoczny w białym kółku na obrazie SEM na Rys. 8.3 a) oraz na obrazie TEM na Rys. 8.3 b). Odnalezienie wybranego podczas mocowania na FIB H-ND było możliwe dzięki wykonaniu serii obrazów SEM w różnych powiększeniach, a przez to określeniu pozycji szukanego oczka siatki względem znacznika. Kolory ramek paneli c) – e) odnoszą się do obszarów, z których wykonywane były hologramy, zaś miejsca te zaznaczono na obrazie H-ND na Rys. 8.3 b). Ponadto, w każdej ramce c) – e) znajduje się hologram (po lewej) oraz dwukrotnie wzmocniony cosinus różnicy faz

między stanami „upside” i „downside”, czyli wkład magnetyczny przesunięcia fazowego: $\theta_m = \theta^u - \theta^d$ (po prawej). Przez zastosowanie wizualizacji przesunięcia (uciąglonej) fazy za pomocą periodycznej funkcji cosinus, ukazane zostały zmiany fazy w formie kontrastowych prążków. H-ND został namagnesowany z sukcesem – wykazuje własności magnetyczne. Możliwe są wyłącznie obserwacje cosinusa fazy w próżni wokół H-ND. Wynika to z faktu, że H-ND miały zbyt dużą średnicę, aby zarejestrować prążki holograficzne także wewnątrz H-ND. Wyniki potraktowano jako obiecujące do dalszych badań.



Rys. 8.3 Holografia pozaosiowa ND wykonana na mikroskopie Titan (IF PAN): a) obraz SEM z wybranym H-ND do badań holograficznych, którego obraz TEM widoczny jest na b). Holografia wykonana techniką *upside-downside* z wybranych obszarów H-ND została przedstawiona na panelach c) – e). Kolor ramek odnosi się do analizowanych fragmentów H-ND zaznaczonych na panelu b). Na panelach c) – e) lewa strona przedstawia hologram, zaś prawa – cosinus fazy wzmocniony dwukrotnie.

W ramach współpracy z Hitachi Ltd., zostały wykonane pomiary *upside-downside* z użyciem mikroskopu o napięciu przyspieszającym 1,2 MV oraz wyposażonego w korektor aberracji sferycznej Cs, działo elektronowe typu Cold FEG oraz dwie bipryzmy (Rys. 8.4).



Rys. 8.4 a) obraz magnetycznego wkładu do przesunięcia fazowego oraz b) obliczona na jego podstawie lokalna gęstość strumienia magnetycznego. c) profil przesunięcia fazowego wzdłuż czerwonej ramki na a) z wyznaczoną średnicą H-ND. d) Schemat cylindrycznego H-ND o średnicy d ze strzałką strumienia magnetycznego wewnątrz.

Na Rys. 8.4 a) zamieszczono obraz przesunięcia fazowego powodowanego polem magnetycznym próbki, wyznaczonego analogicznie, jak w przypadku opisanym odnośnie H-ND na Rys. 8.3. Przeprowadzono profil intensywności tego obrazu wzdłuż profilu oznaczonego czerwoną ramką na panelu a), zaś sam profil zna mieszczono na panelu c). Na jego podstawie

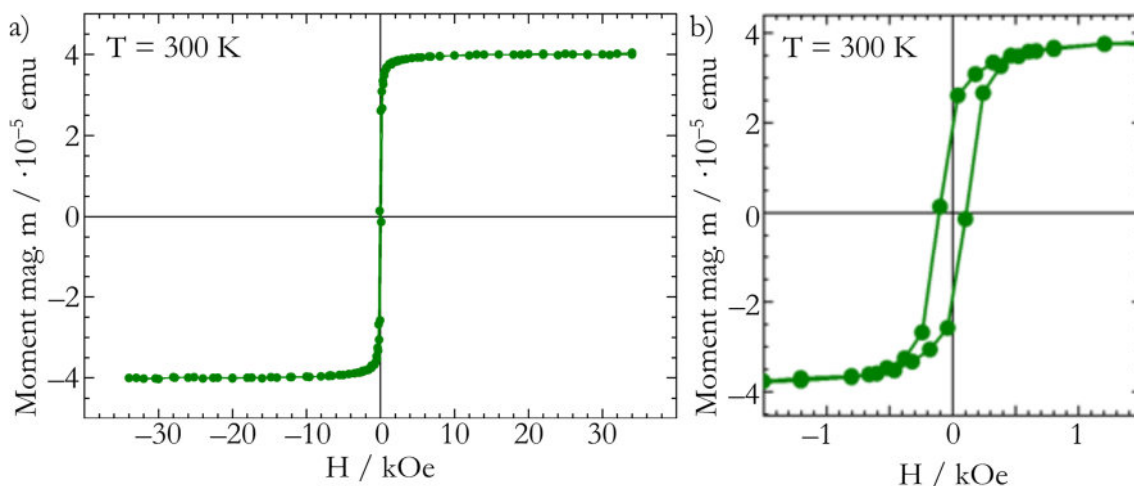
wyznaczono średnicę H-ND (87,5 nm) oraz zauważono odwrócenie znaku fazy wzdłuż osi H-ND. Zmiana przesunięcia fazowego wewnątrz H-ND wynosi 7 rad. Panel b) przedstawia rozkład cosinusa strumienia magnetycznego, wzmocnionego czterokrotnie. Skala barw odzwierciedla kierunek w przestrzeni. W oparciu o informację o zmianie przesunięcia fazowego w H-ND równym 7 rad oraz przy założeniu, że H-ND jest walcem o średnicy 87,5 nm obliczono strumień magnetyczny przez próbkę na jednostkę powierzchni (jak pokazano schematycznie na panelu d):

$$\frac{2\pi}{\Phi \cdot S} \theta = 0,74 \text{ T} \quad 8.1$$

gdzie: Φ – fluks, S – powierzchnia przekroju H-ND, θ – faza.

W obserwacjach materiałów magnetycznych, przedstawiając przesunięcie fazowe jako cosinus ($\cos(\varphi)$), możliwe jest zaobserwowanie obrazu rozkładu strumienia magnetycznego. Ponieważ na Rys. 8.4 b) brak jest widocznych obszarów, na których strumień magnetyczny jest lokalnie skoncentrowany lub zakrzywiony, można wnioskować, że nie są obserwowane ściany domen magnetycznych. Strumień magnetyczny skierowany jest na zewnątrz obiektu, promieniście od końcówki, do obszaru próżni.

Wykonano także badania SQUID H-ND. Próbka została przygotowana w następujący sposób: H-ND zostały umieszczone w roztworze diamagnetycznego kleju i etanolu. Następnie, zakroplono otrzymaną zawiesinę na płytkę krzemową, umieszczoną w polu magnetycznym. Płytkę została umieszczona pomiędzy dwoma magnesami w taki sposób, aby linie magnetyczne były jak najbardziej równoległe do jednej z krawędzi płytki. W ten sposób ustabilizowano H-ND. Na Rys. 8.5 przedstawiano zależność momentu magnetycznego m próbki z H-ND w funkcji natężenia pola magnetycznego H . Prezentowane krzywe na panelach a) i b) otrzymano po uprzednim odjęciu liniowego diamagnetycznego sygnału od płytki krzemowej. Badanie zostało przeprowadzone w temperaturze 300 K.



Rys. 8.5 Wykres momentu magnetycznego od natężenia pola magnetycznego próbki z H-ND: a) w zakresie ± 40 kOe oraz b) $\pm 1,5$ kOe.

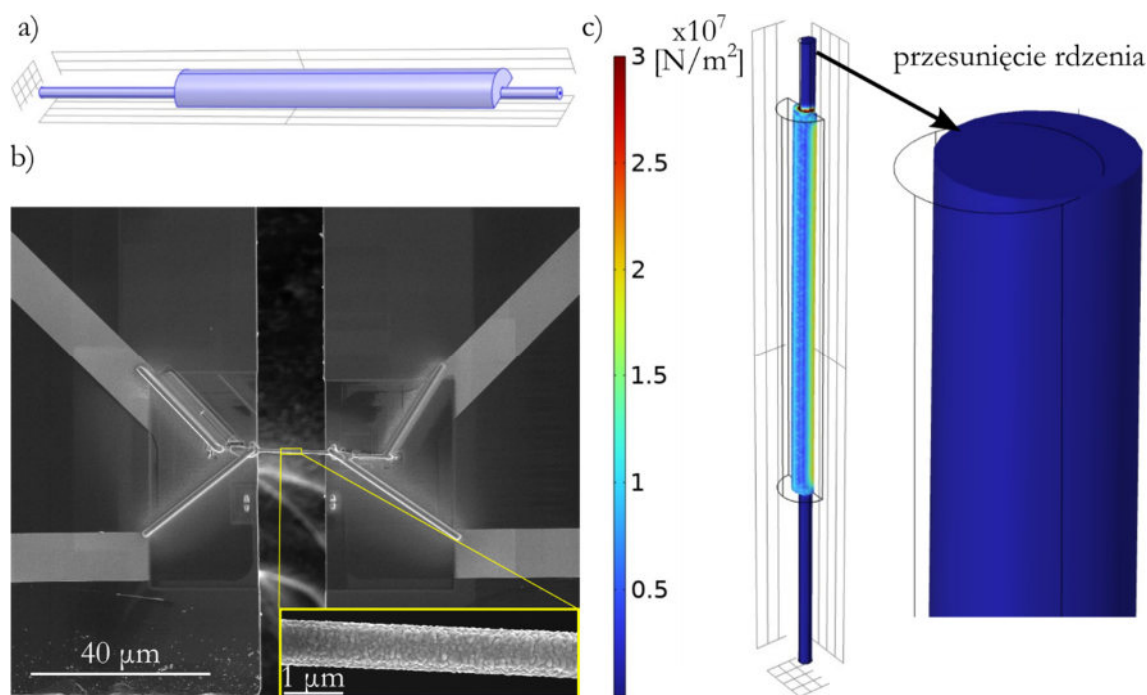
Oszacowano masę otoczek H-ND. W oparciu o obrazowanie SEM oszacowano powierzchnię zajmowaną przez leżące H-ND na płytce krzemowej. Uwzględniając informację, że grubość otoczki analizowanej próbki wynosiła nominalnie 60 nm, oszacowano objętość otoczki oraz obliczono jej masę (gęstość przyjęto ze źródła²¹²): $(6 \pm 1) \cdot 10^{-7}$ g.

Dla namagnesowania nasycenia $4 \cdot 10^{-5}$ emu i masy $(6 \pm 1) \cdot 10^{-7}$ g otrzymano moment magnetyczny na jednostkę masy wynoszący około: (67 ± 11) emu/g. Wartość ta jest bliska dolnej

granicy wartości literaturowych: 55–170 emu/g w $T=300\text{ K}^{213-215}$, co jest zrozumiałe z powodu dodatkowego komponentu paramagnetycznej fazy D019, poza ferromagnetycznymi A2 i D03. Powyżej przedstawione badania holograficzne (na pojedynczych H-ND) oraz SQUID (na dużej ilości obiektów) potwierdzają wnioski płynące z rozważań strukturalnych: otoczki wykazują cechy magnetyczne konieczne, ale niewystarczające do stwierdzenia magnetostrykcji.

8.2 Symulacje FEM

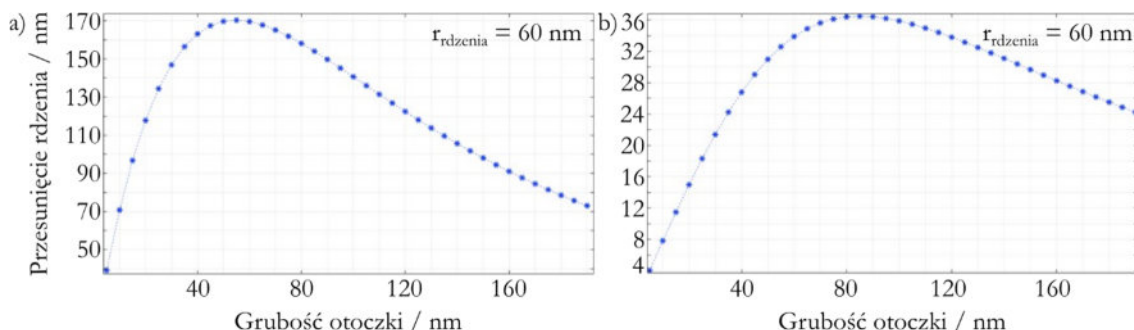
Symulacje FEM otoczki rozpoczęto od zagadnienia optymalizacji jej grubości w stosunku do średnicy rdzenia. Wyróżniono dwa przypadki, kiedy H-ND jest zamocowany z jednej lub z dwóch stron. Należy zauważyć, że drugi z przypadków odpowiada prezentowanym skontaktowanym obiektom. Przyjęto, że sytuacja dotyczy półotoczki, jak na Rys. 8.6 a). Na potrzeby rozważań teoretycznych (symulacji) założono, że półotoczka dodatkowo jest krótsza, niż rdzeń. Rys. 8.6 c) przedstawia otrzymany rozkład odkształcenia von Misesa w skali barw, które jest wywołane przez efekt magnetostrykcyjny. W symulacji przyjęto jako daną wejściową współczynnik magnetostrykcji nasycenia $\lambda_s=400\text{ ppm}$. Dla wartości indukcji pola magnetycznego powyżej $B=1,15\text{ T}$ nie są widoczne dalsze zmiany w odkształceniu. Pod wpływem deformacji otoczki nastąpiło odkształcenie rdzenia, co jest widoczne jako przesunięcie środka osi ND. Przyjęto następujące, realistyczne wartości na podstawie jednego z prototypów: długość rdzenia $13\text{ }\mu\text{m}$, średnica rdzenia 120 nm oraz długość półotoczki z uwzględnieniem efektu cieniowania $8\text{ }\mu\text{m}$. Wygenerowane przesunięcie osi rdzenia (wyboczenie) jest rzędu dziesiątek nanometrów.



Rys. 8.6 a) Schemat H-ND z półotoczką Fe-Ga na części rdzenia ZnO; b) obraz SEM skontaktowanego ND ZnO, częściowo pokrytego półotoczką Fe-Ga; c) model FEM ukazujący odchylenie rdzenia (wyboczenie) pod wpływem odkształcenia otoczki Fe-Ga polem magnetycznym.

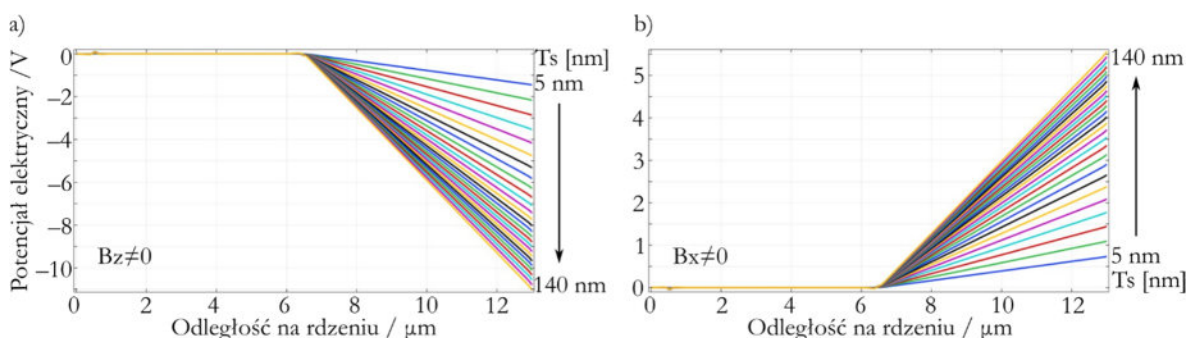
Na Rys. 8.7 przedstawiono wpływ grubości półotoczki na przesunięcie osi rdzenia w dwóch przypadkach mocowania H-ND. Wykres na panelu a) odnosi się do sytuacji bardziej swobodnego obiektu, czyli zamocowanego na jednym końcu, w odróżnieniu od b), gdzie H-ND był przytwierdzony po obu stronach. Promień rdzenia ZnO był taki sam i wynosił 60 nm . Pierwszą obserwacją jest fakt, że mocowanie tylko jednego końca powoduje silniejszy efekt wygięcia ZnO. Dla większych wartości, niż opowiadających maksimum przesunięcia fragment

krzywej na a) jest bardziej stromy, niż na b). Oznacza to, że w sytuacji jednostronnego mocowania dobór odpowiedniej grubości rozszerzającej się otoczki jest bardziej istotne. Kolejnym wnioskiem jest wyznaczenie najbardziej korzystnej proporcji grubości obu elementów układu. W obu rozważanych przypadkach spodziewana deformacja jest najsilniejsza dla grubości otoczki w przedziale 1,2–1,6 grubości rdzenia.



Rys. 8.7 Wykresy zależności przesunięcia rdzenia w funkcji grubości otoczki, dla przypadku rdzenia o promieniu 60 nm: a) przypadek ND zamocowanego z jednej strony i b) z mocowaniem na obu końcach.

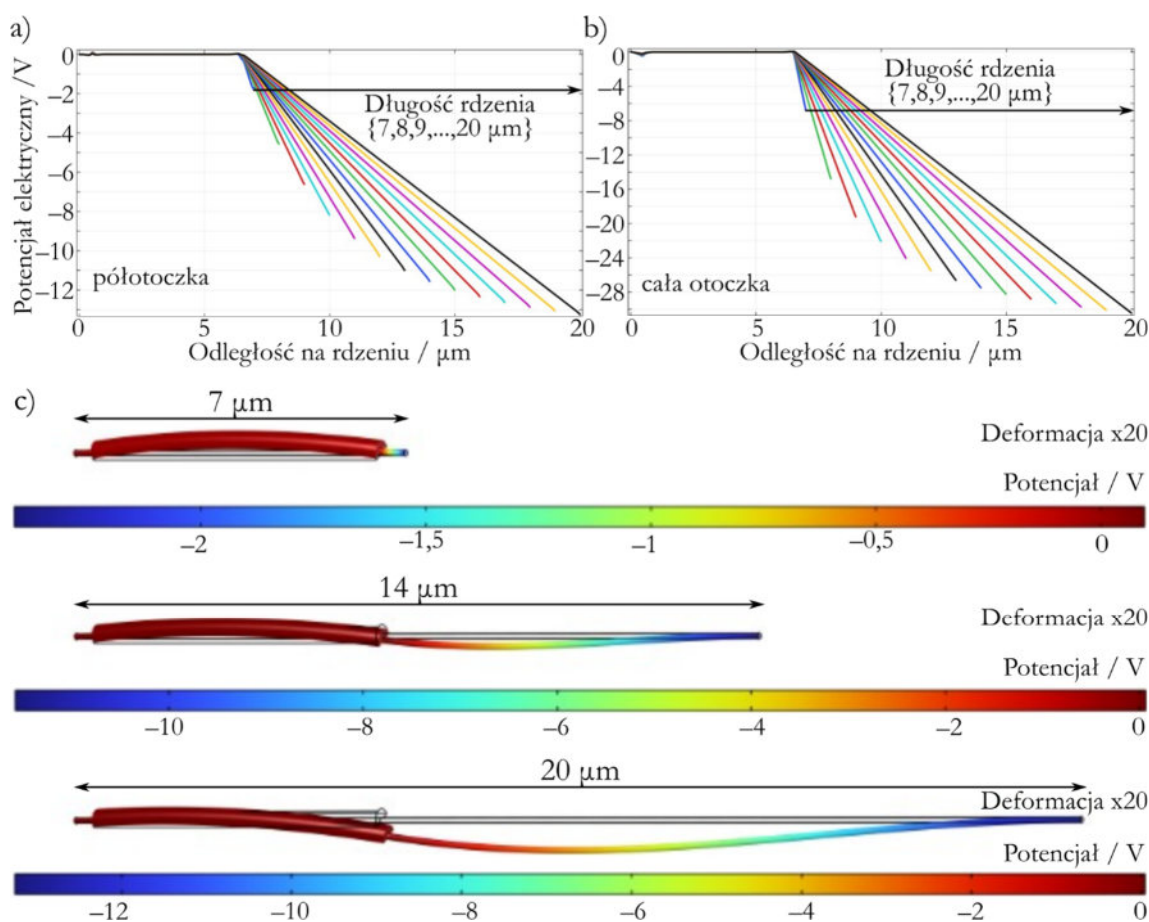
Wpływ kierunku przykadanego pola magnetycznego ($B_s=1,15$ T) na generowany potencjał wzdłuż dwustronnie zamocowanego H-ND dla różnych grubości półotoczki jest przedstawiony na wykresach na Rys. 8.8. Panel a) dotyczy sytuacji, gdy kierunek pola magnetycznego pokrywa się z kierunkiem osi ND. Z kolei na Rys. 8.8 b) wektor indukcji magnetycznej miał niezerową składową wyłącznie w kierunku prostopadłym do osi ND. Można zauważyć, że w każdym z przypadków potencjał elektryczny na fragmencie H-ND z metaliczną otoczką wynosi zero, zaś zmienia się liniowo do wartości minimalnej ($B_z \neq 0$) lub maksymalnej ($B_x \neq 0$) wzdłuż części będącej wyłącznie rdzeniem ZnO. Warto również podkreślić, że kierunek pola magnetycznego nie tylko wpływa na znak potencjału na części H-ND bez otoczki, ale także na wartości bezwzględne. W przypadku magnesowania w kierunku prostopadłym do osi H-ND wartości maksymalnego potencjału są mniejsze, niż w sytuacji przedstawionej na Rys. 8.8 a). Wraz z rosnącą grubością półotoczki rośnie również maksymalna wartość wygenerowanego potencjału na rdzeniu. Oznacza to tym samym, że potencjał wzdłuż ND o danej długości szybciej się zmienia, gdy otoczka jest grubsza.



Rys. 8.8 Wykres zależności potencjału elektrycznego w funkcji odległości na rdzeniu H-ND dla różnych grubości otoczki ($T_s=5-140$ nm): a) pole magnetyczne przyłożone wzdłuż osi rdzenia z i b) w kierunku prostopadłym x.

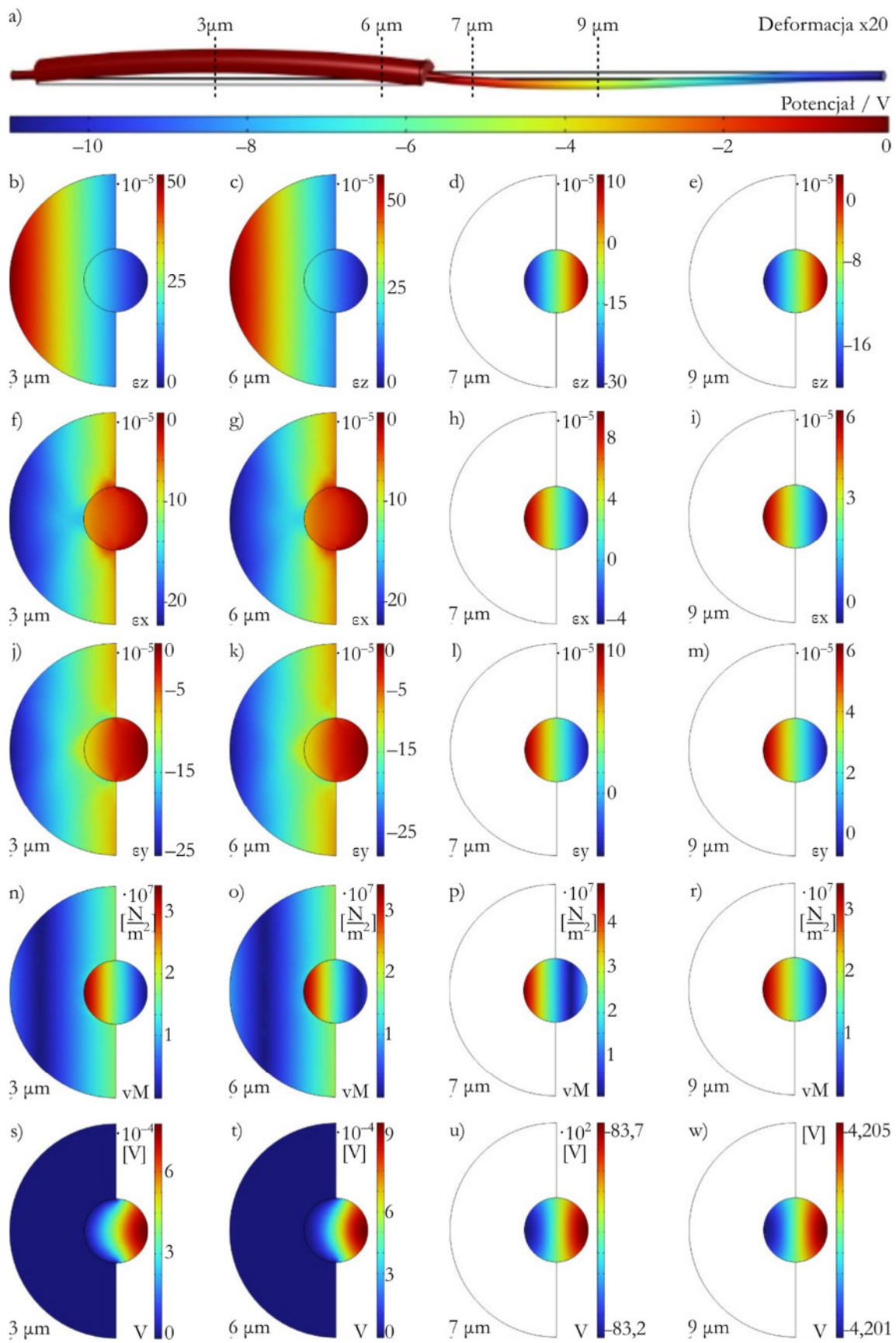
Przeprowadzono także analizę wpływu długości H-ND na wygenerowany potencjał elektryczny (Rys. 8.9). Przyjęto, że H-ND jest zamocowany na obu końcach, grubość otoczki wynosi 140 nm, zaś pole magnetyczne jest skierowane wzdłuż osi obiektu. Rozważono przypadek, gdy magnetostrykcyjna Fe-Ga jest w formie półotoczki (Rys. 8.9 a) oraz pełnej otoczki (Rys. 8.9 b). Całkowitą długość rdzenia ZnO zmieniano od 7 μm do 20 μm z krokiem 1 μm . Dla danej długości ZnO większy potencjał był generowany w przypadku całej otoczki, w porównaniu do półotoczki w analogicznym przypadku. Na obu wykresach widoczna jest zależność: czym dłuższy ND, tym większa wartość bezwzględna generowanego potencjału. W celu wizualizacji

przygotowano wybrane trzy przypadki H-ND z półotoczkami o całkowitej długości rdzenia: 7 μm , 14 μm oraz 20 μm (Rys. 8.9 c). Wygenerowany potencjał elektryczny przedstawiono za pomocą skali kolorów, zaś deformacja została wzmocniona dwudziestokrotnie na potrzeby wizualizacji.



Rys. 8.9 Zależność potencjału elektrycznego od odległości na rdzeniu dla: a) półotoczki i b) pełnej otoczki w przypadkach różnej długości rdzenia. Panel c) przedstawia rozkład potencjału na modelu H-ND zgodnie z panelem a) dla wybranych trzech przypadków H-ND z półotoczkami.

Na Rys. 8.10 a) widnieje wizualizacja dwudziestokrotnie zwiększonej deformacji H-ND z 140 nm półotoczką poddaną efektowi magnetostrykcji w polu magnetycznym skierowanym wzdłuż osi c . H-ND został zamocowany z obu stron. Przerwanymi kreskami zaznaczono miejsca, z których wykonano analizy w przekroju poprzecznym: na wysokości 3 μm , 6 μm , 7 μm oraz 9 μm . Dwa pierwsze przypadki obejmują obszar z półotoczką, zaś dwa kolejne – sam rdzeń. Podpisy którego przekroju dotyczy dany panel znajdują się w lewym dolnym rogu każdego z obrazu. Przedstawiono rozkład następujących wartości na przekrojach badanego obiektu: b)–e) naprężenie w kierunku ϵ_z , f)–i) naprężenie w kierunku ϵ_x , j)–m) naprężenie w kierunku ϵ_y , n)–r) naprężenie von Misesa oraz s)–w) potencjał elektryczny. Podpisy wymienionych wielkości znajdują się w prawym dolnym rogu każdego ze składowych obrazów. Każdy rząd dotyczy jednego z wymienionych parametrów, zaś każda kolumna – innej wysokości przekroju. Jak wynika z obrazów b)–c), otoczka w kierunku osi H-ND jest rozciągana, nieco silniej na wysokości 3 μm , niż 6 μm . Ściskanie otoczki z kolei występuje w kierunku x (f–g) i y (j–k). Jakościowo, naprężenie całego H-ND jest podobne w kierunku x i y , lecz co do wartości nieco silniejsze w kierunku y . Składowe naprężeń na wysokości obejmującej półotoczkę (3 μm i 6 μm , b–c, f–g, j–k) w rdzeniu są jednorodne. Zróżnicowanie naprężenia w przekroju rdzenia w poszczególnych kierunkach występuje dopiero w obszarze poza otoczką (7 μm i 9 μm , d–e, h–i, l–m).

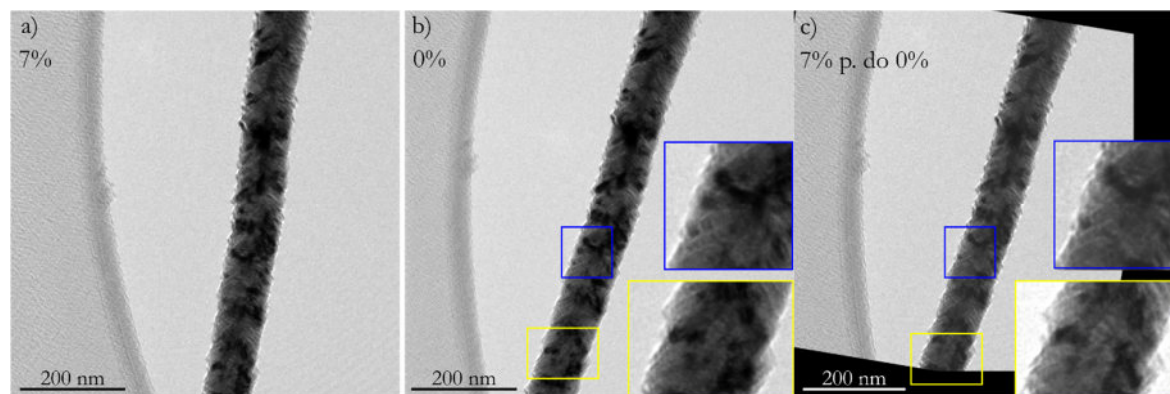


Rys. 8.10 a) Zdeformowany (x20) H-ND oraz przekroje na jego różnych wysokościach (3 μm , 6 μm , 7 μm i 9 μm) pokazujące: b)–e) naprężenie z, f)–i) naprężenie x, j)–m) naprężenie y, n)–r) naprężenie von Misesa oraz s)–w) potencjał elektryczny.

Szczególnie istotny jest gradient naprężenia wzdłuż osi ND, czyli kierunku z. Jest to komponent bezpośrednio powiązany z efektem piezoelektrycznym. Dla wszystkich rozważanych wielkości można zauważyć zależność, że oddziaływanie otoczki jest słabsze na wysokości 9 μm , niż 7 μm , przez większą odległość od otoczki. Zróznicowanie naprężenia von Misesa w rdzeniu występuje w obszarze całego obiektu. Generowany potencjał w rdzeniu ZnO ma bardzo znikomą wartość na wysokości otoczki (s–t) i maleje wraz z odległością od otoczki, co jest widoczne na panelach a, u oraz w. Na przekrojach u) i w) widoczny jest gradient potencjału – napięcie elektryczne.

8.3 Próby obserwacji magnetostrykcji

Jak objaśniono w rozdziale 2.3, wyznaczenie magnetostrykcji w skali nano nie jest trywialnym zagadnieniem. W tym celu wykonano następujący eksperyment: H-ND ZnO/Fe-Ga przełożono na standardową siatkę z dziurawą błonką węglową. Następnie preparat został umieszczony w kolumnie TEM. Po przełączeniu mikroskopu w tryb Lorentza możliwe jest sterowanie prądem w soczewce obiektywu w zakresie $\pm 10\%$. Wówczas zmianie ulega wartość i kierunek pola magnetycznego, w którym znajduje się próbka. Na Rys. 8.11 przedstawiono obrazy H-ND wykonane przy różnym prądzie w soczewce obiektywu: a) 0% oraz b) 7%. Porównywane obrazy zostały wykonane w jak najbardziej zbliżonych warunkach zogniskowania. Dla uproszczenia opisu, przyjęto następujący zapis: obraz wykonany w warunkach, gdy soczewka obiektywu znajdowała się w stanie, gdy prąd przez nią płynący wynosił x% wartości maksymalnej oznaczono „obraz x%”. Z praktycznego punktu widzenia, zmiana prądu w soczewce powoduje obrót obrazu, co jest dobrze widoczne na Rys. 8.11. Pomiędzy obrazami widoczny jest także dryft. Ponadto, niewykluczone jest pojawienie się zmian powiększenia między obrazami. W związku z powyższym, obraz 7% poddano następującej obróbce względem obrazu 0%: został on zsunięty (zniwelowanie dryftu), obrocony (skorygowanie rotacji przy zmianie prądu soczewki) a także skalibrowany (poprawa błędu powiększenia). Korekcję powiększenia wykonano biorąc średnicę oczka w blonce za niezmienny wzorzec długości. Zauważono nieznaczne zmiany kontrastu dyfrakcyjnego, czego przykłady zaznaczono w niebieskich i żółtych ramkach na Rys. 8.11 b) i c). Zmiany te oznaczają, że niektóre fragmenty otoczki zmieniły swoje położenie względem padającej wiązki. Obserwacja ta wskazuje na reakcję materiału na zmianę pola magnetycznego. Zmierzone kilkanaście odpowiadających sobie par odległości między charakterystycznymi punktami na obrazach. Stwierdzono subtelny, ale jednoznaczny trend: w przypadku obrazu 7% wspomniane odległości są o średnio 1,3% większe, niż na obrazie 0%. Estymator odchylenia standardowego wynosił 0,3 pkt. %, czyli stanowił niecałą ¼ wyznaczonej wartości. Pomimo, że mierzone wartości są niewielkie, to przedstawione powyżej wielkości statystyczne oznaczają, że zmierzone wartości są istotne statystycznie.



Rys. 8.11 H-ND ZnO/Fe-Ga w trybie Lorentza zobrazowany w warunkach a) 7% i b) 0% prądu w soczewce obiektywu. Panel c) przedstawia obraz a) przetransformowany do obrazu b).

Alternatywnym wyjaśnieniem pomiarów byłaby niewystarczająco dokładna kalibracja. Jednak należy podkreślić, że szukany efekt magnetostrykcyjny istotnie jest bardzo niewielki. Ponadto spodziewane jest, że materiał powinien się rozszerzyć w większym polu magnetycznym. Jednocześnie trudno jednoznacznie wskazać, jaka jest spodziewana różnica w efekcie magnetostrykcyjnym polikrystalicznej otoczki mającej kształt wydłużonych nanokrystalitów, co czyni ją dalece inną od objętościowych rozważań.

W mikroskopie Titan, wywoływanie zmian pola magnetycznego soczewką obiektywu nie jest możliwe przy jednoczesnym obrazowaniu wysokorozdzielczym, co wymaga użycia pełnej mocy soczewki obiektywu (tutaj służącej do zadawania zmian pola magnetycznego). Z natury subtelności efektu, co wynika z literatury i symulacji FEM, zmierzenie go stanowi duże wyzwanie eksperymentalne, wykraczające poza zakres niniejszej pracy. Autorka dostrzega, że zjawisko samo w sobie jest obiecujące do dalszych badań mikroskopowych. Zaobserwowane słabe efekty odkształcenia pod wpływem stosunkowo niewielkich zmian pola (szacowanego na 0,05 T w płaszczyźnie preparatu) dają podstawy do twierdzenia, że zastosowanie większych pól pozwoliłoby wyznaczyć własność tych obiektów z większą dokładnością. Wymagałoby to jednak zastosowania specjalistycznych uchwytów umożliwiających lokalne magnesowanie preparatu. W przeglądzie literatury w rozdziale 2.3 przytoczono zastosowanie techniki AFM do obserwacji efektu magnetostrykcyjnego ND Fe-Ga. Wydaje się jednak, że ta technika nie byłaby pewna jako skuteczna w przypadku H-ND jedynie z magnetostrykcyjną otoczką. Autorka dostrzega potencjał w dalszych badaniach nad H-ND w kontekście magnetostrykcji jako wciąż niezbadanego zagadnienia z potencjalnymi zastosowaniami, jednak wykraczają one poza zakres niniejszej pracy. Niemniej jednak wysoce czuła metoda TEM wydaje się być obiecująca. W tym celu niezbędny byłby mikroskop, w którym możliwe byłoby obrazowanie w wysokiej rozdzielczości przy jednoczesnym sterowaniu polem magnetycznym.

8.4 Wnioski z rozdziału

- Potwierdzono możliwość wykonania układu MEMS z H-ND. Z sukcesem opracowano wieloetapową procedurę wytwarzania mikrometrycznych układów piezoelektryczno-magnetostrykcyjnych do dalszych badań w TEM.
- Za pomocą techniki holografii pozaosiowej pokazano, że H-ND posiadają otoczkę, która była możliwa do namagnesowania. Jest to cecha, która jest konieczna, ale niewystarczająca, aby potwierdzić własności magnetostrykcyjne – wynik ten stanowi obiecującą przesłankę. Możliwe było ilościowe wyznaczenie gęstości strumienia magnetycznego.
- Nie zaobserwowano granic domen, co świadczy o nietrywialności zagadnienia domen w otoczce i jest zachęcającą obserwacją do dalszych badań. Jednocześnie zauważono w powtarzalny sposób, że strumień magnetyczny promieniuje na zewnątrz H-ND, promieniście od końcówek, do obszaru próżni.
- Zarówno badania na pojedynczych H-ND (holograficzne) oraz na dużej ilości obiektów (SQUID) potwierdzają wnioski płynące z rozważań strukturalnych: otoczki wykazują cechy magnetyczne konieczne, ale niewystarczające do stwierdzenia magnetostrykcji.
- Na podstawie symulacji FEM wyciągnięto wnioski określające parametry optymalnej geometrii układu H-ND. Wywnioskowano, że jednostronne przyłączenie obiektu skutkuje silniejszym wyboczeniem rdzenia, ale także jest związane z silniejszym wpływem proporcji grubości otoczki do rdzenia na odkształcenie. Zarówno w przypadku jednostronnego, jak i dwustronnego mocowania, spodziewana deformacja jest najsilniejsza dla grubości otoczki w przedziale 1,2–1,6 grubości rdzenia.

- Wraz z rosnącą grubością półotoczki rośnie również spodziewana maksymalna wartość wygenerowanego potencjału na rdzeniu. Sprawdzono wpływ długości rdzenia na możliwość generowania potencjału elektrycznego przez otoczkę: czym dłuższy ND, tym większa wartość bezwzględna generowanego potencjału. Większe wartości potencjału są spodziewane dla H-ND z pełną otoczką, niż półotoczką.
- Składowe naprężeń na wysokości obejmującej półotoczkę w rdzeniu są jednorodne. Zróżnicowanie naprężenia w przekroju rdzenia w poszczególnych kierunkach występuje w obszarze poza otoczką. Naprężenia w kierunku x i y w przekroju są zbliżone i różne, niż składowa naprężenia z.
- Sprawdzono wpływ kierunku przykładanego pola magnetycznego na generowany potencjał elektryczny w H-ND, co stanowi ilościową analizę sprzężenia efektu magnetostrykcyjnego i piezoelektrycznego. Zauważono różnicę co do modułu wartości oraz znaku w przypadku pola skierowanego równoległe i prostopadle do osi H-ND.
- Spodziewana zmiana rozmiaru swobodnego H-ND pod wpływem efektu magnetostrykcyjnego jest nieduża i prawdopodobnie w granicach niepewności pomiarowej.
- Przedstawione rozważania, w szczególności obliczenia FEM, jasno wskazują, że badania sprzężenia magnetostrykcji i piezoelektryczności są bardzo obiecujące. Przygotowano zestawienie informacji, jak wykonać prototyp oraz jakie parametry geometryczne H-ND przyjąć, aby zmaksymalizować poszukiwane efekty. Sprzężenie magnetostrykcji i piezoelektryczności poprzez naprężenia jest zagadnieniem bardzo złożonym do ilościowej analizy eksperymentalnej. Niemniej jednak wykonano dość obszerną analizę teoretyczną będącą podwalinami do dalszych eksperymentów wykraczających poza zakres pracy. W badaniach (kontynuowanych poza doktoratem) sprzężenia magnetostrykcji – naprężeń – piezoelektryczności oraz efektu grzania, pomocne są badania mniej skomplikowanego rdzenia ZnO zamieszczone w rozdziale 6.

9. Wnioski końcowe

W ramach badań w niniejszej pracy pokazano, że możliwe było otrzymanie ND ZnO o bardzo wysokiej jakości strukturalnej z użyciem zmodyfikowanej techniki karbotermalnej opartej o utlenianie par cynku mieszkanką gazów CO/CO₂. Z sukcesem przeprowadzono proces optymalizacji wzrostu ND ZnO. Wytworzone ND wzrastają w kierunku [0001] w strukturze wurcytu, są bezdefektowe oraz wysoce elastyczne. Badania metodami XRD, CL oraz PL potwierdziły dodatkowo bardzo wysoką jakość wytwarzanych ND. Zaobserwowano obecność kilkunanometrowej warstwy występującej między podłożem szafirowym m-Al₂O₃ oraz α-Al₂O₃ a ND ZnO zidentyfikowanej jako ZnAl₂O₄. Powstaje ona jako produkt reakcji ciało stałe-gaz, następnie na powierzchni spinelu odbywa się wzrost tlenku cynku. W obu analizowanych przypadkach podłoża szafirowych: m-Al₂O₃ oraz α-Al₂O₃ obecność spinelu pozytywnie wpływa na dopasowanie sieciowe ND z podłożem ze względu na pośrednie niedopasowanie parametrów sieciowych szafiru i tlenku cynku. Powiązано morfologię pochyłonych ND (na m-Al₂O₃) z relacjami epitaksjalnymi spinelu, ukazując równoważność obu kierunków wzrostu ND na równie dobrze dopasowanych ziarnach spinelu obróconych względem siebie o 60°.

Eksperymentalnie wyznaczone odkształcenie dwustronnie zamocowanego ND pod wpływem napięcia elektrycznego ma niewielkie wartości. Prowadzi ono do niewielkich wyboczeń dochodzących do kilku nm. Na podstawie analiz symulacji FEM oraz informacji eksperymetalnej (z map 4DSTEM) o wielkości deformacji, stwierdzono że odkształcenie jest powodowane zarówno efektem piezoelektrycznym odwrotnym, jak i rozszerzalnością termiczną. Za pomocą techniki holografii elektronowej, zauważono lokalne nagromadzenia ładunku elektrycznego wewnątrz ND spowodowane odkształceniem. Wyznaczono projekcję liniowej gęstości ładunku w funkcji przyłożonego napięcia. Zbadano przyczynę odkształcenia jako efekt piezoelektryczny odwrotny oraz termiczny. Mierzone eksperymetalnie wartości są rzędu wielkości przewidywanym przez symulacje FEM.

Przeprowadzono analizę EDX składu pierwiastkowego otoczek, na podstawie której wywnioskowano, że skład otoczek w poszczególnych procesach oscyluje wokół 80–85% at. żelaza. Stwierdzono brak segregacji pierwiastkowej (w granicy czułości metody i rozdzielczości przestrzennej). Orientacja powierzchni, na której osadzana jest otoczka nie wpływa na skład chemiczny. Wyznaczony skład w zakresie 80–85% żelaza odpowiada zakresowi silnej magnetystrykcji stopu Fe-Ga. Zidentyfikowano następujące fazy krystaliczne w otoczce: A2, D03 oraz D019. W podrozdziale 2.2 odniesiono się do diagramów fazowych, zaś rozbieżności wytłumaczono innymi warunkami wzrostu podczas napyłania. Zauważono występowanie anizotropii morfologii otoczki w formie podłużnych ziaren odchylonych pod kątem 45° od osi c rdzenia. Powiązано morfologię ziaren ze strukturą rdzenia pełniącego rolę podłoża wzrostu ziaren, wykluczając jednocześnie jej wyjaśnienie wzrostem kolumnowym typowym dla napyłania (co wytłumaczono w podrozdziale 7.2). Powiązано nadspodziewanie jasne pierścienie na SAD z wyróżnionymi płaszczyznami poszczególnych faz Fe-Ga. Na ich podstawie oraz niedopasowań ZnO i orientacji ziaren Fe-Ga w wyróżnionych orientacjach przedstawiono zbiór prawdopodobnych kierunków ziaren, tłumaczących obserwowaną morfologię. W większości badanych preparatów obserwowano wzrost wydłużonych ziaren z rdzenia. Zaobserwowano także przykład wystąpienia kilkunanometrowej warstwy Fe-Ga na rdzeniu, na której wyrosło podłużne ziarno. Zagadnienie tekstury jest nietrywialnym zagadnieniem, jednak wskazano trendy opracowane teoretycznie, które są poparte eksperymetalnie (SAD, HRTEM).

Zademonstrowano wykonalność układu MEMS-H-ND z wykorzystaniem możliwości oferowanych przez dwuwiązkowy mikroskop SEM tzn. obrazowanie jonowe i elektronowe, selektywne osadzanie kompozytu wolframowo-węglowego i mikromanipulator Ommniprobe. Z sukcesem opracowano wieloetapową procedurę wytwarzania mikrometrycznych układów

piezoelektryczno-magnetostrykcyjnych do dalszych badań w TEM. Za pomocą techniki elektronicznej holografii pozaosiowej pokazano, że H-ND posiadają otoczkę, która poddawała się namagnesowaniu. Nie zaobserwowano granic domen. Zauważono, że strumień magnetyczny w H-ND rozchodzi się na zewnątrz H-ND, promieniście od końcówki, do obszaru próżni. Oszacowano też wartość strumienia magnetycznego zmierzonego w H-ND o średnicy 87,5 nm na 0,7 T. Na podstawie symulacji FEM wyciągnięto wnioski określające parametry optymalnej geometrii układu H-ND, m.in.: że jednostronne przyłączenie obiektu skutkuje silniejszym wyboczeniem rdzenia; spodziewana deformacja jest najsilniejsza dla grubości otoczki w przedziale 1,2–1,6 grubości rdzenia; czym grubsza półotoczka, tym większa maksymalna wartość wygenerowanego potencjału na rdzeniu; czym dłuższy ND, tym większa wartość bezwzględna generowanego potencjału; wartości potencjału są spodziewane dla H-ND z pełną otoczką, niż półotoczką oraz że zróżnicowanie naprężenia w przekroju rdzenia w poszczególnych kierunkach występuje w obszarze poza otoczką. Przeprowadzono próby zobrazowania efektu magnetostrykcyjnego w TEM na siatce z błonką węglową. Przeanalizowano rozmiary oraz położenie H-ND względem błonki w różnych warunkach pola magnetycznego w soczewce obiektywowej. Spodziewana zmiana rozmiaru swobodnego H-ND jest nieduża i prawdopodobnie w granicach błędów pomiarowych. Jednocześnie, zmierzona zmiana długości jest systematyczna i racjonalna. Przedstawione rozważania, w szczególności obliczenia FEM, jasno wskazują, że badania sprzężenia magnetostrykcji i piezoelektryczności są bardzo obiecujące.

Przedstawione w niniejszej pracy badania z jednej strony mają charakter podstawowy, przez co pozwalają zrozumieć omawiane zagadnienia na dogłębnym, fizycznym poziomie. Z drugiej strony otwierają perspektywy do badań aplikacyjnych nad nano- i mikro-układami opartymi o zjawisko piezoelektryczne oraz magnetostrykcyjne, co wpisuje się w nurt powszechnej miniaturyzacji technologii.

10. Bibliografia

- (1) Frederickson, C. J.; Koh, J. Y.; Bush, A. I. The Neurobiology of Zinc in Health and Disease. *Nat Rev Neurosci* **2005**, *6* (6), 449–462. <https://doi.org/10.1038/NRN1671>.
- (2) Habashi, F. Zinc, the Metal from the East. *Metall* **2002**, *56* (6), 389–394.
- (3) Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments - Nicholas Eastaugh* -; 2008.
- (4) Raha, S.; Ahmaruzzaman, M. ZnO Nanostructured Materials and Their Potential Applications: Progress, Challenges and Perspectives. *Nanoscale Adv* **2022**, *4* (8), 1868–1925. <https://doi.org/10.1039/D1NA00880C>.
- (5) Wei, A.; Xu, C.; Sun, X. W.; Huang, W.; Lo, G. Q. Field Emission from Hydrothermally Grown ZnO Nanoinjectors. *IEEE/OSA Journal of Display Technology* **2008**, *4* (1), 9–12. <https://doi.org/10.1109/JDT.2007.901569>.
- (6) Alsaad, A. M.; Al-Bataineh, Q. M.; Ahmad, A. A.; Albataineh, Z.; Telfah, A. Optical Band Gap and Refractive Index Dispersion Parameters of Boron-Doped ZnO Thin Films: A Novel Derived Mathematical Model from the Experimental Transmission Spectra. *Optik (Stuttg)* **2020**, *211*, 164641. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164641>.
- (7) Hasyimah Hashim, N.; Subramani, S.; Devarajan, M.; Razak Ibrahim, A. Properties of Undoped ZnO and Mg Doped ZnO Thin Films by Sol-Gel Method for Optoelectronic Applications. <https://doi.org/10.1007/s41779-017-0051-9>.
- (8) Han, L. F.; Fu, C. F.; Liu, C.; Liu, X. B.; Xie, R. H. Influence of Working Pressure on the Structural, Optical and Electrical Properties of Cr-Doped ZnO Thin Films. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07050-8>.
- (9) Al-Bataineh, Q. M.; Alsaad, A. M.; Ahmad, A. A.; Al-Sawalmih, A. Structural, Electronic and Optical Characterization of ZnO Thin Film-Seeded Platforms for ZnO Nanostructures: Sol-Gel Method Versus Ab Initio Calculations. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07303-6>.
- (10) Ahmad, A. A.; Alsaad, A. M.; Al-Bataineh, Q. M.; Al-Naafa, M. A. Optical and Structural Investigations of Dip-Synthesized Boron-Doped ZnO-Seeded Platforms for ZnO Nanostructures. **2018**, *124*, 458. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1875-z>.
- (11) Consonni, V.; Lord, A. M. Polarity in ZnO Nanowires: A Critical Issue for Piezotronic and Piezoelectric Devices. *Nano Energy* **2021**, *83*, 105789. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105789>.
- (12) Look, D. C. Recent Advances in ZnO Materials and Devices. *Materials Science and Engineering: B* **2001**, *80* (1–3), 383–387. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(00\)00604-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(00)00604-8).
- (13) Thomas, D. G. The Exciton Spectrum of Zinc Oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1960**, *15* (1–2), 86–96. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(60\)90104-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(60)90104-9).
- (14) Ellmer, K.; Klein, A.; Rech, B. *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film*; Springer, 2008.
- (15) Wei, S. H.; Zunger, A. Calculated Natural Band Offsets of All II–VI and III–V Semiconductors: Chemical Trends and the Role of Cation d Orbitals. *Appl Phys Lett* **1998**, *72* (16), 2011–2013. <https://doi.org/10.1063/1.121249>.
- (16) Azizar Rahman, M.; Rabiur Rahaman, M.; Pramanik, T.; Ton-That, C. Defect Engineering and Carrier Dynamics in Gallium-Doped Zinc Oxide Nanowires for Light-Emitting Applications. *J Mater Chem C Mater* **2025**, *13* (11), 5814–5822. <https://doi.org/10.1039/D4TC04048A>.
- (17) Rodnyi, P. A.; Khodyuk, I. V. Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide (Review). *Optics and Spectroscopy (English translation of Optika i Spektroskopiya)* **2011**, *111* (5), 776–785. <https://doi.org/10.1134/S0030400X11120216>.
- (18) Zaleszczyk, W.; Fronc, K.; Przeździecka, E.; Janik, E.; Presz, A.; Czapkiewicz, M.; Wróbel, J.; Paszkowicz, W.; Kłopotowski, K.; Karczewski, G.; Wojtowicz, T. Photoluminescence Properties of ZnO Nanowires Grown on Ni Substrate. *Acta Phys Pol A* **2008**, *114* (5), 1451–1456. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.114.1451>.

- (19) Alivov, Y. I.; Chukichev, M. V.; Nikitenko, V. A. Green Luminescence Band of Zinc Oxide Films Copper-Doped by Thermal Diffusion. *Semiconductors* **2004**, *38* (1), 31–35. <https://doi.org/10.1134/1.1641129/METRICS>.
- (20) Guo, B.; Qiu, Z. R.; Wong, K. S. Intensity Dependence and Transient Dynamics of Donor–Acceptor Pair Recombination in ZnO Thin Films Grown on (001) Silicon. *Appl Phys Lett* **2003**, *82* (14), 2290–2292. <https://doi.org/10.1063/1.1566482>.
- (21) Shan, F. K.; Liu, G. X.; Lee, W. J.; Lee, G. H.; Kim, I. S.; Shin, B. C. Aging Effect and Origin of Deep-Level Emission in ZnO Thin Film Deposited by Pulsed Laser Deposition. *Appl Phys Lett* **2005**, *86* (22), 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.1939078/127861>.
- (22) Liu, M.; Kitai, A. H.; Mascher, P. Point Defects and Luminescence Centres in Zinc Oxide and Zinc Oxide Doped with Manganese. *J Lumin* **1992**, *54* (1), 35–42. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(92\)90047-D](https://doi.org/10.1016/0022-2313(92)90047-D).
- (23) Sokolov, P. S.; Baranov, A. N.; Dobrokhotova, Z. V.; Solozhenkoa, V. L. Synthesis and Thermal Stability of Cubic ZnO in the Salt Nanocomposites. *Russian Chemical Bulletin* **2010**, *59* (2), 325–328. <https://doi.org/10.1007/s11172-010-0082-7>.
- (24) Duboz, J. Fabrication and Characterization of ZnO-Based Microcavities Working in the Strong Coupling Regime : Polariton Laser To Cite This Version : HAL Id : Tel-00944656 Docteur En Sciences Fabrication and Characterization of ZnO-Based Microcavities Working in The. **2014**, No. November 2013.
- (25) Paszkiewicz, B. Efekty Piezotroniczne w Przyrządach AIIIN (Rozprawa Doktorska), Wrocław, 2021.
- (26) Adachi, S. *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*; 2009. <https://doi.org/10.1002/9780470744383>.
- (27) Pieniążek, A.; Teisseyre, H.; Jarosz, D.; Suffczyński, J.; Witkowski, B. S.; Kret, S.; Boćkowski, M.; Reszka, A.; Godlewski, M.; Kozanecki, A.; Kowalski, B. J. Growth and Optical Properties of ZnO/Zn 1-x Mg x O Quantum Wells on ZnO Microrods. *Nanoscale* **2019**, *11* (5), 2275–2281. <https://doi.org/10.1039/C8NR07065B>.
- (28) Wang, J.; Gao, L. Wet Chemical Synthesis of Ultralong and Straight Single-Crystalline ZnO Nanowires and Their Excellent UV Emission Properties. *J Mater Chem* **2003**, *13* (10), 2551–2554. <https://doi.org/10.1039/B307565F>.
- (29) Shimpi, N. G.; Jain, S.; Karmakar, N.; Shah, A.; Kothari, D. C.; Mishra, S. Synthesis of ZnO Nanopencils Using Wet Chemical Method and Its Investigation as LPG Sensor. *Appl Surf Sci* **2016**, *390*, 17–24. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.08.050>.
- (30) Pieniążek, A. Lokalne w Łaściwości Optyczne Mikrosłupków ZnO Otrzymywanych Metodą Hydrotermalną, 2021.
- (31) Lu, C.-H.; Yeh, C.-H. Influence of Hydrothermal Conditions on the Morphology and Particle Size of Zinc Oxide Powder.
- (32) Chen, D.; Jiao, X.; Cheng, G. Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide Powders with Different Morphologies. *Solid State Commun* **1999**, *113* (6), 363–366. [https://doi.org/10.1016/s0038-1098\(99\)00472-x](https://doi.org/10.1016/s0038-1098(99)00472-x).
- (33) Witkowski, B. S. Bartłomiej Sławomir Witkowski Hydrotermalna Technologia Otrzymywania Nanosłupków ZnO, 2013.
- (34) Kolodziejczak-Radzimska, A.; Jesionowski, T. Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review. *Materials* **2014**, *7*, 2833–2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>.
- (35) Bagga, S.; Akhtar, J.; Mishra, S. Synthesis and Applications of ZnO Nanowire: A Review. *AIP Conf Proc* **2018**, *1989* (July). <https://doi.org/10.1063/1.5047680>.
- (36) Zhang, Y.; Russo, R. E.; Mao, S. S. Femtosecond Laser Assisted Growth of ZnO Nanowires. *Appl Phys Lett* **2005**, *87* (13), 133115. <https://doi.org/10.1063/1.2061858>.
- (37) Galdámez-Martínez, A.; Santana, G.; Güell, F.; Martínez-Alanis, P. R.; Dutt, A. Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review. *Nanomaterials* **2020**, *10* (5). <https://doi.org/10.3390/NANO10050857>.
- (38) Wang, Z. L. Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications. *Journal of Physics Condensed Matter* **2004**, *16* (25). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01>.

- (39) Zhang, Z.; Wang, S. J.; Yu, T.; Wu, T. Controlling the Growth Mechanism of ZnO Nanowires by Selecting Catalysts. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (47), 17500–17505. <https://doi.org/10.1021/JP075296A/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP075296AE00001.GIF>.
- (40) Lai Guo, D.; Huang, X.; Zhong Xing, G.; Zhang, Z.; Ping Li, G.; He, M.; Zhang, H.; Chen, H.; Wu, T. Metal-Layer-Assisted Coalescence of Au Nanoparticles and Its Effect on Diameter Control in Vapor-Liquid-Solid Growth of Oxide Nanowires. *Phys Rev B* **2011**, *83*, 45403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.045403>.
- (41) Lupan, O.; Emelchenko, G. A.; Ursaki, V. V.; Chai, G.; Redkin, A. N.; Gruzintsev, A. N.; Tiginyanu, I. M.; Chow, L.; Ono, L. K.; Roldan Cuenya, B.; Heinrich, H.; Yakimov, E. E. Synthesis and Characterization of ZnO Nanowires for Nanosensor Applications. *Mater Res Bull* **2010**, *45* (8), 1026–1032. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2010.03.027>.
- (42) Li, X.; Zhu, Z.; Zhao, Q.; Wang, L. Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene over ZnAl₂O₄ Prepared by Different Methods: A Comparative Study. *J Hazard Mater* **2011**, *186* (2–3), 2089–2096. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2010.12.111>.
- (43) Cornu, L.; Gaudon, M.; Jubera, V. ZnAl₂O₄ as a Potential Sensor: Variation of Luminescence with Thermal History. <https://doi.org/10.1039/c3tc30964a>.
- (44) Amghar, M.; Bougoffa, A.; Trabelsi, A.; Oueslati, A.; Dhahri, E. Structural, Morphological, and Electrical Properties of Silver-Substituted ZnAl₂O₄ Nanoparticles. *RSC Adv* **2022**, *12* (25), 15848–15860. <https://doi.org/10.1039/d2ra01800d>.
- (45) Kumar, K.; Ramamoorthy, K.; Koinkar, P. M.; Chandramohan, R.; Sankaranarayanan, K. A Novel Way of Modifying Nano Grain Size by Solution Concentration in the Growth of ZnAl₂O₄ Thin Films. *Journal of Nanoparticle Research* **2007**, *9* (2), 331–335. <https://doi.org/10.1007/s11051-006-9108-3>.
- (46) Matveyeva, A. N.; Omarov, S. O.; Nashchekin, A. V.; Popkov, V. I.; Murzin, D. Y. Catalyst Supports Based on ZnO-ZnAl₂O₄ Nanocomposites with Enhanced Selectivity and Coking Resistance in Isobutane Dehydrogenation. *Dalton Transactions* **2022**, *51* (32), 12213–12224. <https://doi.org/10.1039/d2dt02088b>.
- (47) Salih, Y.; Faizul, M.; Sabri, M.; Eisa, M. H.; Sulaiman, K.; Ramizy, A.; Hussein, Z.; Said, S. M.; Zno, M.; Znal, /. Mesoporous ZnO/ZnAl₂O₄ Mixed Metal Oxide-Based Zn/Al Layered Double Hydroxide as an Effective Anode Material for Visible Light Photodetector. *Mater Sci Semicond Process* **2021**, *121*, 1369–8001. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105370>.
- (48) Pathak, N.; Ghosh, P. S.; Saxena, S.; Dutta, D.; Yadav, A. K.; Bhattacharyya, D.; Jha, S. N.; Kadam, R. M. Exploring Defect-Induced Emission in ZnAl₂O₄: An Exceptional Color-Tunable Phosphor Material with Diverse Lifetimes. *Inorg Chem* **2018**, *57* (7), 3963–3982. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00172>.
- (49) Eskandari Azar, B.; Ramazani, A.; Taghavi Fardood, S.; Morsali, A. Green Synthesis and Characterization of ZnAl₂O₄@ZnO Nanocomposite and Its Environmental Applications in Rapid Dye Degradation. *Optik (Stuttg)* **2020**, *208*, 164129. <https://doi.org/10.1016/J.IJLEO.2019.164129>.
- (50) Lupan, O.; Postica, V.; Groj, J.; Mishra, A. K.; De Leeuw, N. H.; Carreira, J. F. C.; Rodrigues, # J; Sedrine, # N Ben; Correia, # M R; Monteiro, # T; Cretu, # V; Tiginyanu, I.; Smazna, D.; Mishra, Y. K.; Adelung, R. Hybridization of Zinc Oxide Tetrapods for Selective Gas Sensing Applications. **2017**. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11337>.
- (51) Na, J.-S.; Peng, Q.; Scarel, G.; Parsons, G. N. Role of Gas Doping Sequence in Surface Reactions and Dopant Incorporation during Atomic Layer Deposition of Al-Doped ZnO. *Chem. Mater* **2009**, *21*, 5585. <https://doi.org/10.1021/cm901404p>.
- (52) Jáger, G.; Tomán, J. J.; Juhász, L.; Vecsei, G.; Erdélyi, Z.; Cserhádi, C. Nucleation and Growth Kinetics of ZnAl₂O₄ Spinel in Crystalline ZnO – Amorphous Al₂O₃ Bilayers Prepared by Atomic Layer Deposition. *Scr Mater* **2022**, *219*, 114857. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2022.114857>.
- (53) Gorla, C. R.; Mayo, W. E.; Liang, S.; Lu, Y. Structure and Interface-Controlled Growth Kinetics of ZnAl₂O₄ Formed at the (1120) ZnO/(0112) Al₂O₃ Interface. *J Appl Phys* **2000**, *87* (8), 3736–3743. <https://doi.org/10.1063/1.372454>.
- (54) Fan, H. J.; Lotnyk, A.; Scholz, R.; Yang, Y.; Kim, D. S.; Pippel, E.; Senz, S.; Hesse, D.; Zacharias, M. Surface Reaction of ZnO Nanowires with Electron-Beam Generated Alumina Vapor. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (17), 6770–6774. https://doi.org/10.1021/JP712135P/SUPPL_FILE/JP712135P-FILE006.PDF.

- (55) Li, Y. J.; Lu, M. Y.; Wang, C. W.; Li, K. M.; Chen, L. J. ZnGa₂O₄ Nanotubes with Sharp Cathodoluminescence Peak. *Appl Phys Lett* **2006**, *88* (14). <https://doi.org/10.1063/1.2191418>.
- (56) Zhou, J.; Liu, J.; Wang, X.; Song, J.; Tummala, R.; Sheng Xu, N.; Lin Wang, Z.; Liu, J.; Wang, X.; Song, J.; Wang, Z. L.; Zhou, J.; Xu, N. S.; Tummala, R. Vertically Aligned Zn₂SiO₄ Nanotube/ZnO Nanowire Heterojunction Arrays**. <https://doi.org/10.1002/sml.200600495>.
- (57) Zhang, Z.; Wu, Y.; Sang, L.; Wu, H.; Huang, J.; Wang, L.; Takahashi, Y.; Li, R.; Koizumi, S.; Toda, M.; Akita, I. M.; Koide, Y.; Liao, M. Coupling of Magneto-Strictive FeGa Film with Single-Crystal Diamond MEMS Resonator for High-Reliability Magnetic Sensing at High Temperatures. *Mater Res Lett* **2020**, *8* (5), 180–186. <https://doi.org/10.1080/21663831.2020.1734680>.
- (58) Parpiev, T. Ultrafast Magnetoacoustics in Magnetostrictive Materials, Le Mans Université in the Doctoral School, 2017.
- (59) Joule, J. No Title. *Philosophical magazine* **1847**, *225*, 76–87.
- (60) Moskowitz, B. Hitchhiker's Guide to Magnetism. In *Hitchhiker's Guide to Magnetism*, 1991.
- (61) Cullity, B.; Graham, C. *Introduction to Magnetic Materials*; 2008.
- (62) Weiss, P. L'hypothèse Du Champ Moléculaire et La Propriété Ferromagnétique. *J. Phys. Theor. Appl* **1907**, *6* (1). <https://doi.org/10.1051/jphystap:019070060066100i>.
- (63) Heisenberg, W. Zur Theorie Des Ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik* **1928**, *49* (9–10), 619–636. <https://doi.org/10.1007/BF01328601/METRICS>.
- (64) Steiner, J.; Pokharel, S.; Lisfi, A.; Fleischer, J.; Wyrrough, P.; Salamanca-Riba, L.; Cumings, J.; Wuttig, M. R. Transformation-Induced Magnetoelasticity in FeGa Alloys. *Adv Eng Mater* **2019**, *21* (10). <https://doi.org/10.1002/ADEM.201900399>.
- (65) Szewczyk, A.; Wiśniewski, A.; Puźniak, R.; Szymczak, H. *Magnetyzm i Nadprzewodnictwo*; PWN, 2012.
- (66) Derebasi, N. Magnetic Properties of Electrical Steels. *JESTECH* **2012**, *15*(2) (December), 63–69.
- (67) Fitchorov, T.; Chen, Y.; Hu, B.; Gillette, S. M.; Geiler, A.; Vittoria, C.; Harris, V. G. Tunable Fringe Magnetic Fields Induced by Converse Magnetolectric Coupling in a FeGa/PMN-PT Multiferroic Heterostructure. *J Appl Phys* **2011**, *110* (12), 123916. <https://doi.org/10.1063/1.3672822>.
- (68) Graczyk, P. Uniwersytet Im . Adama Mickiewicza w Poznaniu Wydział Fizyki Rozprawa Doktorska Badanie Sprzężeń Magnetosprężystych. **2016**.
- (69) Chopra, H. D.; Ravishankar, A.; Pacifico, M. S.; Forst, M. L. Non-Joulian Magnetostriction and Non-Joulian Magnetism. *Phys Status Solidi B Basic Res* **2018**, *255* (12). <https://doi.org/10.1002/pssb.201800214>.
- (70) O'Handley, R. Magnetic Materials. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Academic Press, 2003; pp 919–944.
- (71) Grössinger, R.; Sassik, H.; Holzer, D.; Pillmayr, N. *ACCURATE MEASUREMENT OF THE MAGNETOSTRICTION OF SOFT MAGNETIC MATERIALS*.
- (72) Summers, E. M.; Lograsso, T. A.; Wun-Fogle, M. Magnetostriction of Binary and Ternary Fe-Ga Alloys. *J Mater Sci* **2007**, *42* (23), 9582–9594. <https://doi.org/10.1007/S10853-007-2096-6/TABLES/3>.
- (73) Summers, E. M.; Lograsso, T. A.; Wun-Fogle, M. Magnetostriction of Binary and Ternary Fe-Ga Alloys. *J Mater Sci* **2007**, *42* (23), 9582–9594. <https://doi.org/10.1007/S10853-007-2096-6/TABLES/3>.
- (74) Kubaschewski, O. *Iron - Binary Phase Diagrams*; Sprigner, 1982. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-08024-5>.
- (75) Matyunina, M. V.; Zagrebin, M. A.; Sokolovskiy, V. V.; Pavlkhina, O. O.; Buchelnikov, V. D.; Balagurov, A. M.; Golovin, I. S. Phase Diagram of Magnetostrictive Fe-Ga Alloys: Insights from Theory and Experiment. *Phase Transitions* **2019**, *92* (2), 101–116. <https://doi.org/10.1080/01411594.2018.1556268>.
- (76) Ma, T.; Gou, J.; Hu, S.; Liu, X.; Wu, C.; Ren, S.; Zhao, H.; Xiao, A.; Jiang, C.; Ren, X.; Yan, M. Highly Thermal-Stable Ferromagnetism by a Natural Composite. *Nat Commun* **2017**, *8* (13937). <https://doi.org/10.1038/ncomms13937>.
- (77) Golovin, I. S.; Palacheva, V. V.; Mohamed, A. K.; Balagurov, A. M. Structure and Properties of Fe–Ga Alloys as Promising Materials for Electronics. *Physics of Metals and Metallography* **2020**, *121* (9), 851–893. <https://doi.org/10.1134/S0031918X20090057>.

- (78) Khachaturyan, A. G.; Viehland, D. Structurally Heterogeneous Model of Extrinsic Magnetostriction for Fe-Ga and Similar Magnetic Alloys: Part I. Decomposition and Confined Displacive Transformation. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* **2007**, *38 A* (13), 2308–2316. <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9253-z>.
- (79) Golovin, I. S. Anelastic Effects in Fe–Ga and Fe–Ga-Based Alloys: A Review. *Materials* **2023**, *16* (6). <https://doi.org/10.3390/ma16062365>.
- (80) Shi, Y. Microstructural Dependence of Magnetization and Magnetostriction in Fe-20at.%Ga. *Key Eng Mater* **2016**, *703*, 100–105. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.703.100>.
- (81) Srisukhumbowornchai, N.; Guruswamy, S. Influence of Ordering on the Magnetostriction of Fe–27.5 at.% Ga Alloys. *J Appl Phys* **2002**, *92* (9), 5371–5379. <https://doi.org/10.1063/1.1508426>.
- (82) Hu, Y.; Ding, Y. T.; Zhang, Y. L.; Wang, J.; Liu, F. X. Magnetostriction and Microstructure of Copper Mold Casted <110> Oriented Fe-Ga Alloy. *2011 International Conference on Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering, RSETE 2011 - Proceedings* **2011**, 6097–6100. <https://doi.org/10.1109/RSETE.2011.5965746>.
- (83) Vijayanarayanan, V.; Basumatary, H.; Manivel Raja, M.; Aravindan, V.; Mahendran, M. Temperature-Induced Phase Transitions of Fe-Ga Alloys for Sensors. *ECS Trans* **2022**, *107* (1), 17493–17500. <https://doi.org/10.1149/10701.17493ECST/XML>.
- (84) Su, C.; Liu, X.; You, Y.; Ma, Y.; Geng, T. Highly Sensitive Magnetostrictive Sensor with Well-Sealed and Sensitivity Tunability. *Optical Fiber Technology* **2024**, *84*, 103737. <https://doi.org/10.1016/J.YOFTE.2024.103737>.
- (85) Nakajima, K.; Leparoux, M.; Kurita, H.; Lanfant, B.; Cui, D.; Watanabe, M.; Sato, T.; Narita, F. Additive Manufacturing of Magnetostrictive Fe–Co Alloys. *Materials* **2022**, *15* (3), 709. <https://doi.org/10.3390/MA15030709>.
- (86) Chen, Y.; Gao, J.; Fitchorov, T.; Cai, Z.; Ziemer, K. S.; Vittoria, C.; Harris, V. G. Large Converse Magnetoelectric Coupling in FeCoV/Lead Zinc Niobate-Lead Titanate Heterostructure. *Appl Phys Lett* **2009**, *94* (8), 82504. <https://doi.org/10.1063/1.3086879/337439>.
- (87) Narita, F.; Fox, M. A Review on Piezoelectric, Magnetostrictive, and Magnetoelectric Materials and Device Technologies for Energy Harvesting Applications. *Adv Eng Mater* **2018**, *20* (5), 1–22. <https://doi.org/10.1002/adem.201700743>.
- (88) Clark, A. E.; Restorff, J. B.; Wun-fogle, M.; Lograsso, T. A.; Schlagel, D. L. Magnetostrictive Properties of Body-Centered Cubic. *IEEE Trans Magn* **2000**, *36* (5), 3238–3240.
- (89) Wun-Fogle, M.; Cullen, J. R.; Clark, A. E.; Restor, J. B.; Lograsso, T. A. Magnetoelasticity of Fe-Ga and Fe-Al Alloys. *J Magn Magn Mater* **2001**, *226* (230), 948–949.
- (90) Clark, A. E.; Wun-Fogle, M.; Restorff, J. B.; Lograsso, T. A. Magnetostrictive Properties of Gallenol Alloys under Compressive Stress. *Mater Trans* **2002**, *43* (5), 881–886. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.881>.
- (91) Hall, R. C. Single Crystal Anisotropy and Magnetostriction Constants of Several Ferromagnetic Materials Including Alloys of NiFe, SiFe, AlFe, CoNi, and CoFe. *J Appl Phys* **1959**, *30* (6), 816–819. <https://doi.org/10.1063/1.1735247>.
- (92) Petrik, M. V.; Gorbatov, O. I.; Gornostyrev, Y. N. Role of Magnetism in the Formation of a Short-Range Order in an Fe-Ga Alloy. *JETP Lett* **2014**, *98* (12), 809–812. <https://doi.org/10.1134/S002136401325019X>.
- (93) Zhang, Y. N.; Cao, J. X.; Wu, R. Q. Rigid Band Model for Prediction of Magnetostriction of Iron-Gallium Alloys. *Appl Phys Lett* **2010**, *96* (6), 27. <https://doi.org/10.1063/1.3318420/166818>.
- (94) Wu, R. Origin of Large Magnetostriction in FeGa Alloys. *J Appl Phys* **2002**, *91* (10), 7358–7360. <https://doi.org/10.1063/1.1450791>.
- (95) Cullen, J.; Zhao, P.; Wuttig, M. Anisotropy of Crystalline Ferromagnets with Defects. *J Appl Phys* **2007**, *101* (12), 123922. <https://doi.org/10.1063/1.2749471/343819>.
- (96) Boisse, J.; Zapolsky, H.; Khachaturyan, A. G. Atomic-Scale Modeling of Nanostructure Formation in Fe–Ga Alloys with Giant Magnetostriction: Cascade Ordering and Decomposition. *Acta Mater* **2011**, *59* (7), 2656–2668. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2011.01.002>.

- (97) Lograsso, T. A.; Summers, E. M. Detection and Quantification of D03 Chemical Order in Fe–Ga Alloys Using High Resolution X-Ray Diffraction. *Materials Science and Engineering: A* **2006**, *416* (1–2), 240–245. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2005.10.035>.
- (98) Huang, M.; Lograsso, T. A. Short Range Ordering in Fe-Ge and Fe-Ga Single Crystals. *Appl Phys Lett* **2009**, *95* (17), 171907. <https://doi.org/10.1063/1.3254249/321062>.
- (99) Bhattacharyya, S.; Jinschek, J. R.; Khachatryan, A.; Cao, H.; Li, J. F.; Viehland, D. Nanodispersed D O3 -Phase Nanostructures Observed in Magnetostrictive Fe-19% Ga Galfenol Alloys. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **2008**, *77* (10), 104107. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.77.104107/FIGURES/8/MEDIUM>.
- (100) Jin Park, J.; Estrine, E. C.; Madhukar Reddy, S.; Stadler, B. J. H.; Flatau, A. B. Technique for Measurement of Magnetostriction in an Individual Nanowire Using Atomic Force Microscopy. *J Appl Phys* **2014**, *115* (17). <https://doi.org/10.1063/1.4864433/954429>.
- (101) Choi, S. C.; Lee, D. K.; Sohn, S. H. Effects of Experimental Configuration on the Morphology of Two-Dimensional ZnO Nanostructures Synthesized by Thermal Chemical-Vapor Deposition. *Crystals (Basel)* **2020**, *10* (6), 1–10. <https://doi.org/10.3390/cryst10060517>.
- (102) Yu, D.; Trad, T.; McLeskey, J. T.; Craciun, V.; Taylor, C. R. ZnO Nanowires Synthesized by Vapor Phase Transport Deposition on Transparent Oxide Substrates. *Nanoscale Res Lett* **2010**, *5* (8), 1333–1339. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9649-3>.
- (103) Marin, O.; Real, S.; Vega, N. C.; Tirado, M.; Comedi, D. ZnO Nanostructures Synthesized by Vapor Transport and Liquid Phase Synthesis Techniques: Growth and Properties. *Science Reviews - from the end of the world* **2020**, *1* (3), 6–23. <https://doi.org/10.52712/sciencereviews.v1i3.19>.
- (104) Mikami, M.; Eto, T.; Wang, J.; Masa, Y.; Isshiki, M. Growth of Zinc Oxide by Chemical Vapor Transport. *J Cryst Growth* **2005**, *276* (3–4), 389–392. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.431>.
- (105) Mikami, M.; Sato, T.; Wang, J. F.; Masa, Y.; Isshiki, M. Improved Reproducibility in Zinc Oxide Single Crystal Growth Using Chemical Vapor Transport. *J Cryst Growth* **2006**, *286* (2), 213–217. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.10.009>.
- (106) Hong, S. H.; Mikami, M.; Mimura, K.; Uchikoshi, M.; Yasuo, A.; Abe, S.; Masumoto, K.; Isshiki, M. Growth of High-Quality ZnO Single Crystals by Seeded CVT Using the Newly Designed Ampoule. *J Cryst Growth* **2009**, *311* (14), 3609–3612. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.05.015>.
- (107) Lewis, L. A.; Cameron, A. M. Oxidation Kinetics of Zinc Vapor in CO:CO₂ Mixtures: Part I. Comparison with Past Literature. *Metallurgical and Materials Transactions B* **1995**, *26* (5), 911–918. <https://doi.org/10.1007/BF02654092>.
- (108) Lewis, L. A.; Cameron, A. M. Oxidation Kinetics of Zinc Vapor in CO:CO₂ Mixtures: Part II. Application of Plug Flow Concepts. *Metallurgical and Materials Transactions B* **1995**, *26* (5), 919–924. <https://doi.org/10.1007/BF02654093>.
- (109) Burshtein, G.; Lumelsky, V.; Lifshitz, Y. The Role of Reactive Gases in ZnO Nanowires Growth via the Carbothermal Reaction. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (28), 15424–15435. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03334>.
- (110) Wongchoosuk, C.; Subannajui, K.; Menzel, A.; Burshtein, I. A.; Tamir, S.; Lifshitz, Y.; Zacharias, M. Controlled Synthesis of ZnO Nanostructures: The Role of Source and Substrate Temperatures. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (3), 757–761. <https://doi.org/10.1021/jp110416v>.
- (111) Chi, Y. C.; Yahaya, M.; Salleh, M. M.; Fu, D. C. Controlled-Growth of ZnO Nanowires with Different Processing Temperatures. *Sains Malays* **2008**, *37* (3), 277–280.
- (112) Leprince-Wang, Y.; Yacoubi-Ouslim, A.; Wang, G. Y. Structure Study of Electrodeposited ZnO Nanowires. *Microelectronics J* **2005**, *36* (7), 625–628. <https://doi.org/10.1016/J.MEJO.2005.04.033>.
- (113) Yao, B. D.; Chan, Y. F.; Wang, N. Formation of ZnO Nanostructures by a Simple Way of Thermal Evaporation. *Appl Phys Lett* **2002**, *81* (4), 757–759. <https://doi.org/10.1063/1.1495878>.
- (114) Zhou, Z.; Zhan, C.; Wang, Y.; Su, Y.; Yang, Z.; Zhang, Y. Rapid Mass Production of ZnO Nanowires by a Modified Carbothermal Reduction Method. *Mater Lett* **2011**, *65* (5), 832–835. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.12.032>.
- (115) Khan, S.; Shahid, M.; Mahmood, A.; Shah, A.; Ahmed, I.; Mehmood, M.; Aziz, U.; Raza, Q.; Alam, M. Texture of the Nano-Crystalline AlN Thin Films and the Growth Conditions in DC Magnetron

- Sputtering. *Progress in Natural Science: Materials International* **2015**, 25 (4), 282–290.
<https://doi.org/10.1016/J.PNSC.2015.08.006>.
- (116) N. Hishimone, P.; Nagai, H.; Sato, M. Methods of Fabricating Thin Films for Energy Materials and Devices. *Lithium-ion Batteries - Thin Film for Energy Materials and Devices* **2020**.
<https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.85912>.
- (117) Gatan. *Elektron-matter interactions*. <https://www.gatan.com/techniques/4d-stem>.
- (118) Warwick, T. *Specimen-beam interaction- atomic level*. <https://bitesizebio.com/29197/electron-microscopy-techniques/>.
- (119) <https://www.globalsino.com/EM/page2631.html>.
- (120) Algahtani, F.; Blackford, M.; Pirogova, E.; Holland, A. S. Optimizing the Thermal Budget for Forming of Nickel Germanide on Crystalline Germanium. <https://doi.org/10.1117/12.2034001> **2013**, 8923, 812–818.
<https://doi.org/10.1117/12.2034001>.
- (121) *envelope function | Glossary | JEOL Ltd*.
<https://www.jeol.com/words/emterms/20121023.011000.php#gsc.tab=0> (accessed 2025-05-18).
- (122) Scherzer, O. Über Einige Fehler von Elektronenlinsen. *Zeitschrift für Physik* **1936**, 101 (9–10), 593–603.
<https://doi.org/10.1007/BF01349606>/METRICS.
- (123) Haider, M.; Uhlemann, S.; Schwan, E.; Rose, G.; Kabius, B.; Urban, K. Electron Microscopy Image Enhanced [7]. *Nature* **1998**, 392 (6678), 768–769. <https://doi.org/10.1038/33823;KWRD=SCIENCE>.
- (124) Mitchell, D. Tuning the CEOS STEM Corrector.
- (125) Kvaalen, E. *Schematic view of imaging and diffraction modes in TEM*.
https://en.wikipedia.org/wiki/Transmission_electron_microscopy#/media/File:Schematic_view_of_imaging_and_diffraction_modes_in_TEM.tif.
- (126) *Focus | DeLong America*. <https://delongamerica.com/news-events/focus> (accessed 2025-05-18).
- (127) Lecomte, J.-S. *Introduction to Transmission Electron Microscopy*.
- (128) *Kikuchi lines*. <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/diffraction-patterns/kikuchi.php> (accessed 2025-05-19).
- (129) Krumeich, F. *Introduction into Transmission and Scanning Transmission Electron Microscopy – ETH Zurich*; 2018.
- (130) Black, T. *Schematic of STEM mode*. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:STEM_fig.png.
- (131) Williams, D.; Carter, B. *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science*; Springer, 2009.
- (132) Liao, Y. *Lithium-Drifted Silicon Diodes & Si(Li) EDS Detectors*.
<https://www.globalsino.com/EM/page4655.html> (accessed 2025-05-21).
- (133) Gabor, D. Microscopy by Reconstructed Wave-Fronts. *Proceedings of the Royal Society A* **1949**, 197, 454–487.
- (134) Gabor, D. Microscopy by Reconstructed Wave Fronts: II. *The Proceedings of the Physical Society B* **1951**, 64 (378B), 449–469.
- (135) Ozsoy-Keskinbora, C.; Boothroyd, C. B.; Dunin-Borkowski, R. E.; Van Aken, P. A.; Koch, & C. T. Hybridization Approach to In-Line and off-Axis (Electron) Holography for Superior Resolution and Phase Sensitivity. **2014**. <https://doi.org/10.1038/srep07020>.
- (136) Togawa, Y.; Kimura, T.; Harada, K.; Akashi, T.; Matsuda, T.; Tonomura, A.; Otani, Y. Lorentz Microscopy and Electron Holography Studies of Current-Excited Magnetization Dynamics in Permalloy Nanowires. In *Spintronics*; SPIE, 2008; Vol. 7036, p 703617. <https://doi.org/10.1117/12.798102>.
- (137) Chapman, J. N.; Batson, P. E.; Waddell, E. M.; Ferrier, R. P. The Direct Determination of Magnetic Domain Wall Profiles by Differential Phase Contrast Electron Microscopy. *Ultramicroscopy* **1978**, 3 (C), 203–214. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(78\)80027-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(78)80027-8).
- (138) Clark, L.; Brown, H. G.; Paganin, D. M.; Morgan, M. J.; Matsumoto, T.; Shibata, N.; Petersen, T. C.; Findlay, S. D. Probing the Limits of the Rigid-Intensity-Shift Model in Differential-Phase-Contrast Scanning Transmission Electron Microscopy. *Phys Rev A (Call Park)* **2018**, 97 (4), 043843.
<https://doi.org/10.1103/PHYSREVA.97.043843>/FIGURES/10/MEDIUM.

- (139) Ngo, D. T.; Kuhn, L. T. In Situ Transmission Electron Microscopy for Magnetic Nanostructures. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. IOP Publishing Ltd December 1, 2016. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/7/4/045001>.
- (140) Lehmann, M.; Lichte, H. Holographic Reconstruction Methods. *Electron Holography Elsevier* **1995**, 69–79.
- (141) Midgley, P. A. *An Introduction to Off-Axis Electron Holography*. www.elsevier.com/locate/micron.
- (142) Lichte, H. Electron Holography: Optimum Position of the Biprism in the Electron Microscope. *Ultramicroscopy* **1996**, *64* (1–4), 79–86. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(96\)00017-4](https://doi.org/10.1016/0304-3991(96)00017-4).
- (143) Dunin-Borkowski, R. E.; Kovács, A.; Kasama, T.; McCartney, M. R.; Smith, D. J. Electron Holography. In *Springer Handbooks*; Springer, 2019; pp 767–818. https://doi.org/10.1007/978-3-030-00069-1_16.
- (144) Yan, L. Digital Holography and Optical Contouring, 2009.
- (145) Hytch, M. J.; Houdellier, F.; Hüe, F.; Snoeck, E. Dark-Field Electron Holography for the Measurement of Geometric Phase. *Ultramicroscopy* **2011**, *111* (8), 1328–1337. <https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2011.04.008>.
- (146) Hytch, M. J. H.; Snoeck, E.; Kilaas, R. Quantitative Measurement of Displacement and Strain Fields from HREM Micrographs. *Ultramicroscopy* **1998**, *74*, 131–146.
- (147) Zheng, F.; Caron, J.; Migunov, V.; Beleggia, M.; Pozzi, G.; Dunin-Borkowski, R. E. Measurement of Charge Density in Nanoscale Materials Using Off-Axis Electron Holography. *J Electron Spectrosc Relat Phenomena* **2020**, *241*, 146881. <https://doi.org/10.1016/J.ELSPEC.2019.07.002>.
- (148) Tonomura, A.; Matsuda, T.; Endo, J.; Arii, T.; Mihama, K. Holographic Interference Electron Microscopy for Determining Specimen Magnetic Structure and Thickness Distribution. *Phys Rev B* **1986**, *34* (5), 3397–3402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.3397>.
- (149) Morawiec, K.; Zajkowska, W.; Dłużewski, P.; Shiojiri, M.; Kusiński, J. PyHoLo Software, a New Tool for Electron Hologram Analysis and Magnetic Investigation. *Comput Phys Commun* **2020**, *256*, 107471. <https://doi.org/10.17632/n4rgzbnbpw.1>.
- (150) <https://x.com/quantumbeans?s=20&t=tQyXEn3COmQTcb-Lt96ig>.
- (151) Houdellier, F. *COHERENT ELECTRON MICROSCOPY: CONTRIBUTIONS AND PROJECT. Towards Aberration-Corrected Bright Electron Source*. <https://hal.science/tel-03695440v2>.
- (152) Marek, P. Metoda Elementów Skończonych Wykład 1. Przybliżone Metody Numeryczne. 2025.
- (153) Balonek, K.; Gozdur, S. Wprowadzenie Do Metody Elementu Skończonego. Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH 2014.
- (154) *Comsol Documentation*. https://doc.comsol.com/5.5/doc/com.comsol.help.sme/sme_ug_theory.06.35.html.
- (155) Nanakoudis, A. *What is SEM? Scanning Electron Microscopy Explained*. <https://www.thermofisher.com/blog/materials/what-is-sem-scanning-electron-microscopy-explained/#:~:text=The condenser lens defines the,the beam onto the sample>.
- (156) Nanakoudis, A. *SEM: Types of Electrons and the Information They Provide*. <https://www.thermofisher.com/blog/materials/sem-signal-types-electrons-and-the-information-they-provide/>.
- (157) Instruments, N. <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>.
- (158) Innovation, A. *Scanning electron microscopy (SEM), what is it for?* <https://www.atriainnovation.com/en/scanning-electron-microscopy-uses/>.
- (159) JEOL. *Backscattered electron image, BSE image*. <https://www.jeol.com/words/semterms/20190129.113542.php#gsc.tab=0>.
- (160) Wolff, A. Focused Ion Beams: An Overview of the Technology and Its Capabilities. *Wiley Analytical Science*. 2020.
- (161) Wojewoda-Budka, J. *Focused Ion Beam-Fundamentals (Part 1)*.
- (162) Klein, C. A. Bandgap Dependence and Related Features of Radiation Ionization Energies in Semiconductors. *J Appl Phys* **1968**, *39* (4), 2029–2038. <https://doi.org/10.1063/1.1656484>.

- (163) Ji, J.; Colosimo, A. M.; Anwand, W.; Boatner, L. A.; Wagner, A.; Stepanov, P. S.; Trinh, T. T.; Liedke, M. O.; Krause-Rehberg, R.; Cowan, T. E.; Selim, F. A. ZnO Luminescence and Scintillation Studied via Photoexcitation, X-Ray Excitation and Gamma-Induced Positron Spectroscopy. *Scientific Reports* **2016** *6*:1 **2016**, *6* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep31238>.
- (164) Opel, M.; Geprägs, S.; Geprägs, G.; Althammer, M.; Brenninger, T.; Gross, R. Laser-MBE of ZnO Thin Films and Heterostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2014**, *47*, 17. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/3/034002>.
- (165) Zajkowska-Pietrzak, W.; Turczyński, J.; Kret, S.; Andryszewski, T.; Suffczyński, J.; Reszka, A.; Stachowicz, M.; Wierzbicka, A.; Fronc, K.; Teisseyre, H. Carbon Oxide Decomposition as a Novel Technique for Ultrahigh Quality ZnO Nanowire Crystallization. **2023**. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00414>.
- (166) Park, J.-H.; Choi, Y.-J.; Park, J.-G. Synthesis of ZnO Nanowires and Nanosheets by an O₂-Assisted Carbothermal Reduction Process. *J Cryst Growth* **2005**, *280*, 161–167. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.03.047>.
- (167) Joshi, A.; Gupta, S. K.; Kaur, M.; Singh, J. B.; Yakhmi, J. V. Growth Mechanism of Zinc Oxide Nanostructures by Carbothermal Evaporation Technique. *AIP Conf Proc* **2009**, *1147* (1), 360–366. <https://doi.org/10.1063/1.3183457>.
- (168) Sigma-Aldrich. *ZnO safety data sheet*. <https://www.sigmaaldrich.com/PL/en/sds/aldrich/677450>.
- (169) Atkins, P. *Chemia Fizyczna*; Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007.
- (170) Grabowska, J.; Meaney, A.; Nanda, K. K.; Mosnier, J. P.; Henry, M. O.; Duclère, J. R.; McGlynn, E. Surface Excitonic Emission and Quenching Effects in ZnO Nanowire/Nanowall Systems: Limiting Effects on Device Potential. *Phys Rev B* **2005**, *71* (11), 115439. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.115439>.
- (171) Baxter, J. B.; Aydil, E. S. Epitaxial Growth of ZnO Nanowires on A- and c-Plane Sapphire. *J Cryst Growth* **2005**, *274* (3–4), 407–411. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2004.10.014>.
- (172) Ng, H. T.; Chen, B.; Li, J.; Han, J.; Meyyappan, M.; Wu, J.; Li, S. X.; Haller, E. E. Optical Properties of Single-Crystalline ZnO Nanowires on m-Sapphire. *Appl Phys Lett* **2003**, *82* (13), 2023–2025. <https://doi.org/10.1063/1.1564870>.
- (173) Liao, Y. *Pendellösung Fringes in Crystals - Practical Electron Microscopy and Database*. <https://www.globalsino.com/EM/page4147.html>.
- (174) Shen, Q. *Dynamical Diffraction*; Wiley, 2002. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0471266965.com019>.
- (175) Pietrzyk, M. A.; Stachowicz, M.; Wierzbicka, A.; Reszka, A.; Przedziecka, E.; Kozanecki, A. Properties of ZnO Single Quantum Wells in ZnMgO Nanocolumns Grown on Si (1 1 1). *Opt Mater (Amst)* **2015**, *42*, 406–410. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2015.01.037>.
- (176) Zielony, E.; Szymon, R.; Wierzbicka, A.; Reszka, A.; Sobanska, M.; Pervez, W.; Zytkeiwicz, Z. R. Strain and Lattice Vibration Mechanisms in GaN-AlxGa1-xN Nanowire Structures on Si Substrate. *Appl Surf Sci* **2022**, *588*, 152901. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.152901>.
- (177) Sobanska, M.; Wierzbicka, A.; Klosek, K.; Borysiuk, J.; Tchutchulashvili, G.; Gieraltowska, S.; Zytkeiwicz, Z. R. Arrangement of GaN Nanowires Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy on Silicon Substrates with Amorphous Al₂O₃ Buffers. *J Cryst Growth* **2014**, *401*, 657–660. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2014.01.007>.
- (178) Wang, H.-B.; Ma, F.; Li, Q.-Q.; Dong, C.-Z.; Ma, D.-Y.; Wang, H.-T.; Xu, K.-W. Synthesis and Stress Relaxation of ZnO/Al-Doped ZnO Core-Shell Nanowires †. <https://doi.org/10.1039/c3nr33584d>.
- (179) Nikoobakht, B.; Eustis, S.; Herzing, A. Strain-Driven Growth of Zinc Oxide Nanowires on Sapphire: Transition from Horizontal to Standing Growth. <https://doi.org/10.1021/jp810831z>.
- (180) Agrawal, R.; Peng, B.; Gdoutos, E. E.; Espinosa, H. D. Elasticity Size Effects in ZnO Nanowires-A Combined Experimental-Computational Approach. **2023**, *13*, 17. <https://doi.org/10.1021/nl801724b>.
- (181) Stanchu, H.; Kladko, V.; Kuchuk, A. V.; Safriuk, N.; Belyaev, A.; Wierzbicka, A.; Sobanska, M.; Klosek, K.; Zytkeiwicz, Z. R. High-Resolution X-Ray Diffraction Analysis of Strain Distribution in GaN Nanowires on Si(111) Substrate. **2011**. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0766-x>.

- (182) Jenichen, B.; Brandt, O.; Pfüller, C.; Dogan, P.; Knelangen, M.; Trampert, A. Macro- and Micro-Strain in GaN Nanowires on Si(111). *Nanotechnology* **2011**, *22* (29), 295714. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/29/295714>.
- (183) Boemare, C.; Monteiro, T.; Soares, M. J.; Guilherme, J. G.; Alves, E. Photoluminescence Studies in ZnO Samples. *Physica B Condens Matter* **2001**, *308–310*, 985–988. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)00854-7](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00854-7).
- (184) Meyer, B. K.; Alves, H.; Hofmann, D. M.; Kriegseis, W.; Forster, D.; Bertram, F.; Christen, J.; Hoffmann, A.; Straßburg, M.; Dworzak, M.; Haboeck, U.; Rodina, A. V. Bound Exciton and Donor-Acceptor Pair Recombinations in ZnO. *Phys Status Solidi B Basic Res* **2004**, *241* (2), 231–260. <https://doi.org/10.1002/pssb.200301962>.
- (185) Gruber, T.; Prinz, G. M.; Kirchner, C.; Kling, R.; Reuss, F.; Limmer, W.; Waag, A. Influences of Biaxial Strains on the Vibrational and Exciton Energies in ZnO. *J Appl Phys* **2004**, *96* (1), 289–293. <https://doi.org/10.1063/1.1755433>.
- (186) Birman, J. L. Polarization of Fluorescence in CdS and ZnS Single Crystals. *Phys Rev Lett* **1959**, *2* (4), 157–159. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.2.157>.
- (187) Meyer, B. K.; Sann, J.; Hofmann, D. M.; Neumann, C.; Zeuner, A. Shallow Donors and Acceptors in ZnO. *Semicond Sci Technol* **2005**, *20* (4). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/008>.
- (188) Zajkowska, W.; Turczyński, J.; Kurowska, B.; Teisseyre, H.; Fronc, K.; Dąbrowski, J.; Kret, S. ZnO Nanowires Grown on Al₂O₃-ZnAl₂O₄ Nanostructure Using Solid-Vapor Mechanism. *Archives of Metallurgy and Materials* **2023**, *68* (3). <https://doi.org/10.24425/amm.2023.145491>.
- (189) Marien, J. Field Emission Study of the Specificity of Zinc Oxide Polar Surfaces (0001) and (0001). Work Function and Hydrogen Adsorption. *physica status solidi (a)* **1976**, *38* (2), 513–522. <https://doi.org/10.1002/PSSA.2210380211;PAGE:STRING:ARTICLE/CHAPTER>.
- (190) Jacobs, R.; Morgan, D.; Booske, J. Work Function and Surface Stability of Tungsten-Based Thermionic Electron Emission Cathodes. *APL Mater* **2017**, *5* (11), 116105. https://doi.org/10.1063/1.5006029/14559607/116105_1_ACCEPTED_MANUSCRIPT.PDF.
- (191) Ibrahim, N.; Poulidi, D.; Rivas, M. E.; Baikie, I. D.; Metcalfe, I. S. The Role of Sodium Surface Species on Oxygen Charge Transfer in the Pt/YSZ System. *Electrochim Acta* **2012**, *76*, 112–119. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2012.04.160>.
- (192) *Protochips brochure*. <https://protochips.my.salesforce.com/sfc/p/#300000006nVi/a/4V000000AXAj/nlmajGaBqgIO5dDSW25lqrnxEiLH4U6hjFA8cg5ZcFs> (accessed 2025-03-31).
- (193) *distance_transform_edt — SciPy v1.16.1 Manual*. https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.ndimage.distance_transform_edt.html (accessed 2025-09-02).
- (194) Ånes, H. W.; Lervik, L. A. H.; Natlandsmyr, O.; Bergh, T.; Prestat, E.; Bugten, A. V.; Østvold, E. M.; Xu, Z.; Francis, C.; Nord, M. Pyxem/Kikuchipy: Kikuchipy 0.11.2. March 9, 2025. <https://doi.org/10.5281/ZENODO.14995525>.
- (195) Kasap, S. O. *Principles of Electronic Materials and Devices*, Four edition.; 2018.
- (196) Evstafieva, M. V.; Yakimov, E. B.; Yakimov, E. E.; Korepanov, V. I.; Irzhak, A. V.; Koledov, V. V.; Orlov, A. P.; Prokunin, A. V.; von Gratowski, S. V.; Lega, P. V.; Musabirov, I. I.; Le, N. T. H. Study of Diffusion Length of Individual ZnO Nanowire. *J Appl Phys* **2025**, *137* (20), 205701. <https://doi.org/10.1063/5.0270859/3347520>.
- (197) Zhou, M.; Zhu, H.; Jiao, Y.; Rao, Y.; Hark, S.; Liu, Y.; Peng, L.; Li, Q. Optical and Electrical Properties of Ga-Doped ZnO Nanowire Arrays on Conducting Substrates. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (20), 8945–8947. https://doi.org/10.1021/JP901025A/ASSET/IMAGES/LARGE/JP-2009-01025A_0003.JPEG.
- (198) Wu, X.; Lee, J.; Varshney, V.; Wohlwend, J. L.; Roy, A. K.; Luo, T. Thermal Conductivity of Wurtzite Zinc-Oxide from First-Principles Lattice Dynamics - A Comparative Study with Gallium Nitride. *Sci Rep* **2016**, *6* (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/SREP22504;SUBJMETA=1000,1034,119,301,357,639,766;KWRD=NANOSC ALE+MATERIALS,SEMICONDUCTORS,THEORY+AND+COMPUTATION>.

- (199) Alvarez-Quintana, J.; Martínez, E.; Pérez-Tijerina, E.; Pérez-García, S. A.; Rodríguez-Viejo, J. Temperature Dependent Thermal Conductivity of Polycrystalline ZnO Films. *J Appl Phys* **2010**, *107* (6), 63713. <https://doi.org/10.1063/1.3330755/370659>.
- (200) Tsubota, T.; Ohtaki, M.; Eguchi, K.; Arai, H. Transport Properties and Thermoelectric Performance of (Zn₁-YMgy)₁-XAlxO. *J Mater Chem* **1998**, *8* (2), 409–412. <https://doi.org/10.1039/A706213C>.
- (201) Olorunyolemi, T.; Birnboim, A.; Carmel, Y.; Wilson, O. C.; Lloyd, I. K.; Smith, S.; Campbell, R. Thermal Conductivity of Zinc Oxide: From Green to Sintered State. *Journal of the American Ceramic Society* **2002**, *85* (5), 1249–1253. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.2002.TB00253.X>.
- (202) Scrymgeour, D. A.; Hsu, J. W. P. Correlated Piezoelectric and Electrical Properties in Individual ZnO Nanorods. *Nano Lett* **2008**, *8* (8), 2204–2209. https://doi.org/10.1021/NL080704N/SUPPL_FILE/NL080704N-FILE002.PDF.
- (203) Broitman, E.; Soomro, M. Y.; Lu, J.; Willander, M.; Hultman, L. Nanoscale Piezoelectric Response of ZnO Nanowires Measured Using a Nanoindentation Technique. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15* (26), 11113–11118. <https://doi.org/10.1039/C3CP50915J>.
- (204) Fan, H. J.; Lee, W.; Hauschild, R.; Alexe, M.; Rhun, G. Le; Scholz, R.; Dadgar, A.; Nielsch, K.; Kalt, H.; Krost, A.; Zacharias, M.; Gösele, U. Template-Assisted Large-Scale Ordered Arrays of ZnO Pillars for Optical and Piezoelectric Applications. *Small* **2006**, *2* (4), 561–568. <https://doi.org/10.1002/SMLL.200500331;WGROU:STRING:PUBLICATION>.
- (205) Tamvakos, D.; Lepadatu, S.; Antohe, V. A.; Tamvakos, A.; Weaver, P. M.; Piraux, L.; Cain, M. G.; Pullini, D. Piezoelectric Properties of Template-Free Electrochemically Grown ZnO Nanorod Arrays. *Appl Surf Sci* **2015**, *356*, 1214–1220. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.08.187>.
- (206) Ghosh, M.; Ghosh, S.; Seibt, M.; Rao, K. Y.; Peretzki, P.; Mohan Rao, G. Ferroelectric Origin in One-Dimensional Undoped ZnO towards High Electromechanical Response. *CrystEngComm* **2016**, *18* (4), 622–630. <https://doi.org/10.1039/C5CE02262B>.
- (207) Yamamoto, K.; Tanji, T.; Hibino, M. Hologram Simulation for Off-Axis Electron Holography. *Ultramicroscopy* **2000**, *85* (1), 35–49. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(00\)00042-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(00)00042-5).
- (208) Richter, N. A.; Yang, B.; Barnard, J. P.; Niu, T.; Sheng, X.; Shaw, D.; Watanabe, M.; Rane, G.; Krause, U.; Dürrenfeld, P.; Wang, H.; Zhang, X. Significant Texture and Wear Resistance Improvement of TiN Coatings Using Pulsed DC Magnetron Sputtering. *Appl Surf Sci* **2023**, *635* (February), 157709. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157709>.
- (209) Morrow, P.; Tang, F.; Karabacak, T.; Wang, P.-I.; Ye, D.-X.; Wang, G.-C.; Lu, T.-M.; Tang, F.; Karabacak, T.; Ye, D.-X. Texture of Ru Columns Grown by Oblique Angle Sputter Deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2006**, *24* (2), 235–245. <https://doi.org/10.1116/1.2165661>.
- (210) Thornton, J. A. Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology* **1974**, *11* (4), 666–670. <https://doi.org/10.1116/1.1312732>.
- (211) Vegard, L. Die Konstitution Der Mischkristalle Und Die Raumbfüllung Der Atome. *Zeitschrift für Physik* **1921**, *5* (1), 17–26. <https://doi.org/10.1007/BF01349680/METRICS>.
- (212) <https://www.slideshare.net/slideshow/galfenol-public-release-v6/12986636#4>.
- (213) Martirosyan, K. S.; Galstyan, E.; Litvinov, D. Fabrication and Magnetic Properties of Submicro-Textured Magnetostrictive Alloys. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis 2009 18:3* **2009**, *18* (3), 207–212. <https://doi.org/10.3103/S1061386209030121>.
- (214) Islam, M. T.; Nandwana, D.; Healy, J.; Jaklich, J. K.; Dong, B.; Yu, A.; Moore, E. E.; Ijiri, Y.; McCall, S. K.; Willard, M. A. Structural and Magnetic Properties of Magnetostrictive Fe-Ga-Zr Nanocrystalline Alloy. *J Alloys Compd* **2023**, *958*, 170541. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2023.170541>.
- (215) Milyutin, V.; Gervasyeva, I.; Kalonov, A.; Shishkin, D.; Davydov, D.; Stashkova, L. Structure and Properties of (Fe₈₀Ga₂₀)_{99.8}Ce_{0.2} Alloy in Cast and Hot Rolled State. *Condensed Matter 2025, Vol. 10, Page 8* **2025**, *10* (1), 8. <https://doi.org/10.3390/CONDMAT10010008>.

11. Lista moich publikacji

1. T.K. Pietrzak, W. Zajkowska, M. Wasiucionek, J.E. Garbarczyk, Observation of the metal-insulator transition of VO₂ in glasses and nanomaterials of MV₂O₅-P₂O₅ system (M = Li, Na, Mg), *Solid State Ionics* 322 (11-17), 2018.
2. K. Morawiec, W. Zajkowska, P. Dłużewski, M. Shiojiri, J. Kusiński, PyHoLo software, a new tool for electron hologram analysis and magnetic investigation, *Computer Physics Communications* 256 (107471), 2020.
3. G. Matyszczak, A. Fidler, E. Polesiak, M. Sobieska, K. Morawiec, W. Zajkowska, K. Jabłońska, P. Kuźmiuk, Application of sonochemically synthesized SnS and SnS₂ in the electro-Fenton process: Kinetics and enhanced decolorization, *Ultrasonics Sonochemistry* 68 (105186), 2020.
4. B. Seredyński, W. Zajkowska, R. Bożek, M. Tokarczyk, J. Suffczyński, M. Grylas-Borysiewicz, W. Pacuski, Molecular Beam Epitaxy of a 2D Material Nearly Lattice Matched to a 3D Substrate: NiTe₂ on GaAs, *Crystal Growth & Design* 21 (5773-5779), 2021
5. R. Schifano, P. Dłużewski, W. Zajkowska et. al., Schottky contacts to ZnO layers grown by Atomic Layer Deposition: effects of H₂O₂ functionalization and transport mechanisms, *Applied Surface Science*, 552, 149067(9), 2021
6. J. Sadowski, J. Domagała, W. Zajkowska, S. Kret, B. Seredyński, M. Grylas-Borysiewicz, Z. Ogorzalek, R. Bożek, W. Pacuski Structural properties of TaAs Weyl semimetal thin films grown by molecular beam epitaxy on GaAs(001) substrates; *Crystal Growth & Design*, 22, 6039-6045, 2022
7. K. Morawiec, W. Zajkowska, P. Dłużewski, A. Żywczak, P. Sagan, Y. Skvarok, M. Kuźma, M. Shiojiri Microstructure and magnetic properties of vapor grown CdTe:Cr crystals with doping-induced precipitates; *Journal of Materials Science*, 58 (13), 1-13, 2023
8. W. Zajkowska-Pietrzak, J. Turczyński, B. Kurowska, H. Teisseyre, K. Fronc, J. Dąbrowski, S. Kret Al₂O₃-ZnAl₂O₄-ZnO nanostructure grown using solid-vapor mechanism; *Archives of Metallurgy and Materials*, 68, 1177–1182, 2023
9. W. Zajkowska-Pietrzak, J. Turczyński, S. Kret, T. Andryszewski, J. Suffczyński, A. Reszka, M. Stachowicz, A. Wierzbicka, K. Fronc, H. Teisseyre Carbon Oxides Decomposition as a novel technique for ultrahigh quality ZnO nanowires crystallization 23 (9), 6442–6449, 2023
10. S. Dad, P. Dziawa, W. Zajkowska-Pietrzak, S. Kret, M. Kozłowski, M. Wójcik, J. Sadowski Axially lattice-matched wurtzite/rock-salt GaAs/Pb_{1-x}Sn_xTe nanowires; *Scientific Reports*, 14 (589), 2024
11. J. Antonowicz, A. Olczak et al., Structural pathways for ultrafast melting of optically excited thin polycrystalline Palladium films; *Acta Materialia*, 120043 (276), 2024
12. Z. Ogorzalek, C.-C. Lee, J. Domagała, W. Zajkowska-Pietrzak et. al., Orthorhombic TaAs: A New Topological Phase of the Archetypical Weyl Semimetal; *ACS Applied Materials & Interfaces*, 17 (36), 2025

Patent (Polska), nr: P.439633

Data przyznania patentu: 19.09.2023

Tytuł patentu: Sposób syntezy wertykalnych nanodrutów tlenku cynku z wykorzystaniem zmodyfikowanej techniki karbotermalnej

Autorzy: Wiktoria Zajkowska, Sławomir Kret, Henryk Teisseyre, Krzysztof Fronc, Jakub Turczyński

Krótki opis: Przedmiotem wynalazku jest sposób syntezy wertykalnych nanodrutów tlenku cynku z wykorzystaniem zmodyfikowanej techniki karbotermalnej na monokrystalicznym podłożu tlenkowym lub azotkowym o symetrii heksagonalnej, bez stosowania przepływu gazów.