

Всероссийская конференция

**«Особенности применения сканирующей зондовой
микроскопии в вакууме и различных средах»**

Черноголовка, 4-6 июня 2019 г.

Conference

**“Applications of scanning probe microscopy out of ambient
conditions”**

Chernogolovka, 4-6 June 2019

ОРГАНИЗАТОР

Институт физики твердого тела Российской академии наук

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

А.А. Левченко, д.ф.-м.н., ИФТТ РАН, Черноголовка

В.Л. Миронов, д.ф.-м.н., ИФМ РАН, Н. Новгород

А.Н. Чайка, к.ф.-м.н., ИФТТ РАН, Черноголовка

А.А. Жуков, к.ф.-м.н., ИФТТ РАН, Черноголовка

С.В. Зайцев-Зотов, д.ф.-м.н., ИРЭ РАН, Москва

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

А.А. Левченко, д.ф.-м.н., ИФТТ РАН, Черноголовка

А.Н. Чайка, к.ф.-м.н., ИФТТ РАН, Черноголовка

А.А. Жуков, к.ф.-м.н., ИФТТ РАН, Черноголовка

Н.Ф. Лазарева, ИФТТ РАН, Черноголовка

М.В. Кведер, ИФТТ РАН, Черноголовка

Конференция проводится при поддержке



Российской академии наук,
ras.ru



Института физики твердого тела
Российской академии наук,
issp.ac.ru



Группы компаний НТ-МДТ Спектрум
Инструментс, ntmdt-si.ru



Интертек Трейдинг Корпорейшн
www.intertech-corp.ru



Российского фонда фундаментальных
исследований, rfbr.ru
Проекты РФФИ 17-02-00454а и
17-02-01291а

Расписание докладов

Вторник 4 июня 2019 г.

10.00-10.10	Открытие конференции
10.10-10.50	<u>(Пр.) В.А. Быков, В.В. Поляков</u> “Зондовая микроскопия и спектроскопия: приборы и технологии анализа материалов, разработки НТ-МДТ Спектрум Инструментс”
10.50-11.30	<u>В.В. Поляков, Ю.А. Бобров, С.И. Леесмент, В.А. Быков</u> “Автоматический поиск параметров сканирования в амплитудно-модуляционной АСМ”
11.30-11.40	Coffee break
11.40-12.20	<u>(Пр.) В.Л. Миронов, Е.В. Скороходов, Р.В. Горев, М.В. Сапожников</u> “Магнитно-резонансная силовая микроскопия планарных ферромагнитных наноструктур”
12.20-13.00	<u>В.С. Столяров, В.В. Дремов, Д.Ю. Родичев</u> “Сканирующая зондовая микроскопия сверхпроводящих гибридных систем”
13.00-14.00	Lunch
14.00-14.40	<u>В.В. Дремов, В.С. Столяров</u> “Сканирующая магнитная микроскопия планарных джозефсоновских структур”
14.40-15.20	<u>А.В. Путилов, С. ДиДжорджио, В.Л. Вадимов, Д.Дж. Трейнер, Э.М. Лекнер, Дж.Л. Кёртис, М. Абдел-Хафиз, О.С. Волкова, А.Н. Васильев, Д.А. Чареев, Г. Карапетров, А.Е. Кошелев, А.Ю. Аладышкин, А.С. Мельников, М. Иавароне</u> “Трансформация вихревой решетки в FeSe в магнитном поле”
15.20-15.30	Coffee break
15.30-16.10	<u>Д.В. Клинов</u> “Атомно-силовая микроскопия одиночных молекул биополимеров”
16.10-16.50	<u>М.Е. Докукин, И. Соколов</u> “Использование карт адгезии полученных с помощью СЗМ для выявления “физических” маркеров заболеваний человека”

Среда 5 июня 2019 г.

10.00-10.40	(Пр.) Т.В. Павлова, В.М. Шевлюга, Б.В. Андриюшечкин, Г.М. Жидомиров, К.Н. Ельцов “СТМ-литография на хлорированной поверхности Si(100) с удалением кремния”
10.40-11.20	(Пр.) Н.И. Федотов, <u>С.В. Зайцев-Зотов</u> “Влияние ступеней и потенциальных ям на энергетическую структуру дираковских состояний в топологическом изоляторе Bi₂Se₃”
11.20-11.30	Coffee break
11.30-12.10	(Пр.) Д.А. Музыченко, С.И. Орешкин, В.И. Панов, С. VanHaesendonck, А.И. Орешкин “Германен на поверхности металлов: миф или реальность?”
12.10-12.50	(Пр.) Б.В. Андриюшечкин, В.М.Шевлюга, Т.В.Павлова, Г.М.Жидомиров, К.Н. Ельцов “Начальные стадии окисления серебра”
12.50-14.00	Lunch
14.00-14.40	А.В. Путилов, С.С. Уставщиков, С.И. Божко и <u>А.Ю. Аладышкин</u> “Пространственно-неоднородные квантово-размерные состояния в тонких Pb пленках”
14.40-15.20	<u>Н.С. Комаров</u> , Т.В.Павлова, Б.В. Андриюшечкин “Взаимодействие молекулярного йода с поверхностью никеля”
15.20-15.30	Coffee break
15.30-16.10	<u>С.Л. Коваленко</u> , Т.В. Павлова, О.И. Канищева, К.Н.Ельцов “Термопрограммируемый синтез монокристаллов азотированного графена на поверхности Ni(111)”
16.10-16.50	<u>А.Н. Чайка</u> , С.И. Божко, С.С. Назин, В.Н. Семенов, О. Lübben, И.В. Швец “Орбитальное разрешение и химический контраст в СТМ-экспериментах”
16.50-17.20	М.А. Трусов “Современные сверхвысоковакуумные СЗМ научного класса марки Scienta-Omicron”

Четверг 6 июня 2019 г.

10.00-10.40	(Пр.) Б.А. Логинов, А.Б. Логинов “Опыт применения сканирующей зондовой микроскопии в вакууме и различных средах”
10.40-11.20	В.С. Неудачина “Особенности СЗМ при воздействии внешних физических факторов и протекании химических реакций: опыт Oxford Instruments Asylum Research”
11.20-11.30	Coffee break
11.30-12.10	Л.А. Фомин, И.В. Маликов, А.В. Черных “Применение магнитно-силовой микроскопии для изучения эпитаксиальных ферро- и антиферромагнитных микроструктур”
12.10-12.50	А.Ю. Аладышкин “Применение триангуляции Делоне для анализа статистических свойств поверхностей с адсорбатами”
12.50-14.00	Lunch
14.00-14.40	А.Г. Темирязов “Использование скриптовых языков в программе управления СЗМ”
14.40-15.20	И.В. Душкин, Ю.И. Муратова “Методы линеаризации устройств нано позиционирования и сканирования в СЗМ с использованием оптических датчиков и плоских сканеров с симметричным расположением пьезостэков”
15.20-15.30	Coffee break
15.30-16.10	О.В. Коплак “Локальная намагниченность магниторезистивных структур, контактирующих с магнитомеченными клеточными комплексами”
16.10-16.50	А.А. Жуков, Ch. Volk, A. Winden, H. Hardtdegen, Th. Schaepers, А.А. Елисеев “Исследование локального транспорта и спектроскопии одномерных проводников методиками сканирующей зондовой микроскопии”
16.50-17.00	Заккрытие конференции и подведение итогов

СПИСОК ДОКЛАДЧИКОВ

Аладышкин Алексей Юрьевич	aladyshkin@ipmras.ru
Андрюшечкин Борис Владимирович	andrush@kapella.gpi.ru
Быков Виктор Александрович	vbykov@ntmdt-si.com
Докукин Максим Евгеньевич	MEDokukin@mephi.ru
Дрёмов Вячеслав Всеволодович	dremovs54@gmail.com
Жуков Алексей Алексеевич	azhukov@issp.ac.ru
Зайцев-Зотов Сергей Владимирович	serzz@cplire.ru
Клинов Дмитрий Владимирович	klinov.dmitry@mail.ru
Коваленко Станислав Леонидович	stanislav.l.kovalenko@gmail.com
Комаров Никита Сергеевич	nikita.komarov@kapella.gpi.ru
Коплак Оксана Вячеславовна	o.koplak@gmail.com
Логинов Борис Альбертович	b-loginov@mail.ru
Миронов Виктор Леонидович	mironov@ipmras.ru
Музыченко Дмитрий Анатольевич	mda@spmlab.ru
Муратова Юлия Ивановна	julia@nanoscantech.ru
Неудачина Вера Сергеевна	vsn@intertech-corp.ru
Павлова Татьяна Витальевна	pavlova@kapella.gpi.ru
Поляков Вячеслав Викторович	polyakov@ntmdt-si.com
Путилов Алексей Владимирович	alputilov@mail.ru
Столяров Василий Сергеевич	vasiliy.stoliarov@gmail.com
Темирязов Алексей Григорьевич	temiryazev@gmail.com
Трусов Михаил Александрович	trusov@imc-systems.ru
Фомин Лев Александрович	remagnetization@gmail.com
Чайка Александр Николаевич	chaika@issp.ac.ru

Зондовая микроскопия и спектроскопия: приборы и технологии анализа материалов, разработки НТ-МДТ Спектрум Инструментс

Виктор А. Быков^{1,2}, Вячеслав В. Поляков¹

¹ *Группа компаний NT-MDT-Spectral Instruments, 124460, г. Москва, г. Зеленоград, 4922-й проезд, дом 4, стр. 3*

² *Московский Физико-технический институт*

Рассматривается общее состояние и новые возможности сканирующей зондовой микроскопии, в том числе, в комбинации со спектроскопией поверхностных структур высокого пространственного разрешения. Рассматриваются возможности интеграции методов искусственного интеллекта (опция ScanTronic) в программное обеспечение сканирующих зондовых микроскопов.

Scanning Probe microscopy and spectroscopy: instruments and technologies for analyzing materials, the development of NT-MDT Spectrum Instruments

Victor A. Bykov^{1,2}, Vyacheslav V. Polyakov¹

¹ *NT-MDT-Spectral Instruments companies group, Proezd 4922, 4/3 Zelenograd, Moscow 124460, Russia*

² *MIPT University*

The general state and new features of scanning probe microscopy are considered, including in combination with spectroscopy of surface structures of high spatial resolution. The possibilities of integrating artificial intelligence methods (ScanTronic option) into the software of scanning probe microscopes are considered.

Автоматический поиск параметров сканирования в амплитудно-модуляционной АСМ

В.В. Поляков, Ю.А. Бобров, С.И. Леесмент, В.А. Быков

НТ-МДТ Спектрум Инструментс, Зеленоград, Москва 124460, Россия.

Амплитудно-модуляционная АСМ (АМ АСМ), также называемая «полуконтактной», а в англоязычной литературе – «tapping mode», используется среди всего многообразия методов АСМ наиболее часто: по нашим данным более 90% публикуемых АСМ-изображений получены с использованием полуконтактного метода. АМ АСМ является основой для многих более сложных методов атомно-силовой микроскопии, таких как метод зонда Кельвина, электростатическая силовая микроскопия, магнитно-силовая микроскопия, а также для методов микроскопии и спектроскопии нанометрового пространственного разрешения в видимом, ИК и ТГц диапазонах.

Вместе с тем, по нашим подсчетам, более пятой части АСМ-изображений, представленных в реферируемых журналах, содержат артефакты, характерные для полуконтактного метода, вызванные перескоком мод притяжения и отталкивания кантилевера, эффектом парашютирования зонда, некорректной настройкой параметров обратной связи. Эта удручающая ситуация мотивировала нас к разработке системы «ScanTronic», позволяющей в автоматическом режиме настроить величины свободной и рабочей амплитуд колебаний кантилевера, скорости сканирования и коэффициента усиления обратной связи в полуконтактной АСМ таким образом, чтобы устойчиво обеспечивать получение изображений, свободных от перечисленных артефактов на широком круге образцов.

В докладе будут рассмотрены физические принципы подбора параметров сканирования в полуконтактной АСМ, а также описаны предложенные нами решения для их автоматического поиска, основанные на использовании теории автоматического управления и методов машинного обучения.

Automated adjustment of scanning parameters in tapping mode AFM

V.V. Polyakov, Y.A. Bobrov, S.I. Leesment, V.A. Bykov

NT-MDT Spectrum Instruments, Zelenograd, Moscow 124460, Russia

More than 90% of published AFM images are obtained using tapping mode. Tapping mode serves as the basis for a variety of complex AFM modes like Kelvin probe force microscopy (KPFM), electric force microscopy (EFM), magnetic force microscopy (MFM), etc. as well as for rapidly growing family of optical nanospectroscopy methods like scattering scanning near-field optical microscopy (s-SNOM) in visible, infrared and terahertz spectral ranges.

At the same time, our analysis shows that more than one fifth of images published in peer-reviewed journals contain typical artefacts associated with switching from attractive to repulsive regimes of interaction of cantilever and surface, probe parachuting effect and incorrect setting of feedback gain value. This disheartening situation motivated the development of “ScanTronic” system which allows to automatically adjust the amplitude of cantilever oscillations, scan rate, set point and feedback gain values in tapping mode AFM to provide reliable artifacts-free results.

In this talk we consider the physical background of algorithms based on both machine learning and linear control theory used for automated adjustment of scanning parameters in tapping mode.

Магнитно-резонансная силовая микроскопия планарных ферромагнитных наноструктур

В.Л.Миронов, Е.В.Скороходов, Р.В.Горев, М.В.Сапожников

ИФМ РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-105

В докладе обсуждаются возможности исследования планарных тонкопленочных ферромагнитных наноструктур с помощью магнитно-резонансного силового микроскопа (МРСМ). Анализируются особенности магнитного взаимодействия зонда с образцом. Описываются алгоритмы моделирования МРСМ отклика и расчетов МРСМ спектров, а также пространственных распределений амплитуды резонансных колебаний намагниченности образца. Приводятся результаты МРСМ исследований микрополосок NiFe с плоскостной анизотропией и многослойных пленочных структур Co/Pt с перпендикулярной осевой анизотропией.

Работа выполняется при поддержке РФФИ (проект 16-12-10340).

Magnetic resonance force microscopy of planar ferromagnetic nanostructures

V.L. Mironov, E.V. Skorohodov, R.V. Gorev, M.V. Sopochnikov

IPM RAS, 60950, Nizhny Novgorod, GAP-105

We discuss the possibilities of studying planar thin-film ferromagnetic nanostructures using a magnetic resonance force microscope (MRFM). The peculiarities of the magnetic interaction between probe and sample are analyzed. We describe the algorithms for modeling the MRFM response, as well as the calculations of MRFM spectra and spatial distributions of the resonant oscillations amplitude of the magnetization. The results of the MRFM investigations of NiFe microstrips with plane anisotropy and multilayer Co/Pt film structures with perpendicular axial anisotropy are presented.

This work is supported by Russian Science Foundation (project # 16-12-10340).

Сканирующая зондовая микроскопия сверхпроводящих гибридных систем

В.С. Столяров^{1,2}, В.В.Дремов¹, Д.Ю. Родичев^{1,3}

¹*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, 141700 Москва, Россия*

²*Национальный университет науки и технологий МИСиС, 119049, Москва, Россия*

³*Лаборатория физики и материаловедения, LPEM, UMR-8213, ESPCI-Paris, PSL, CNRS, Университет Сорбонны, 75005 Париж, Франция*

В докладе будут продемонстрированы результаты недавних пионерских исследований, полученные методами сканирующей туннельной и магнитно-силовой микроскопии сверхпроводящих гибридных систем. (РФФИ проекты 19-02-00981, 19-52-50026, МИСИС К3-2018-032)

Scanning probe microscopy of superconducting hybrid systems

V.S. Stolyarov^{1,2}, V.V. Dremov¹, D. Rodichev^{1,3}

¹*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141700 Moscow, Russia*

²*National University of Science and Technology MISIS, 119049, Moscow, Russia*

³*Laboratoire de Physique et d'Etudes des Matériaux, LPEM, UMR-8213, ESPCI-Paris, PSL, CNRS, Sorbonne University, 75005 Paris, France*

The report will show the results of recent pioneering research obtained by scanning tunneling and magnetic-force microscopy of superconducting hybrid systems. (RFBR projects 19-02-00981, 19-52-50026, МИСИС К3-2018-032)

Сканирующая магнитная микроскопия планарных джозефсоновских структур

В.В. Дремов, В.С.Столяров

Московский физико-технический институт, Долгопрудный, 141700 Москва, Россия

В докладе представлены результаты исследования планарных Джозефсоновских переходов (S-N-S) с помощью магнитного зонда низкотемпературного атомно-силового микроскопа (AFM). Показано, что локальное магнитное поле иглы не только позволяет визуализировать Абрикосовские вихри, но и порождает Джозефсоновские вихри в широких переходах, а также существенно изменяет транспортные свойства перехода, переводя его в $\phi(0-\pi)$ -состояние. (РФФИ проект 19-02-00981)

Scanning magnetic microscopy of planar Josephson junction.

V.V. Dremov, V.S.Stolyarov

MIPT, 9 Institutskiy per., Dolgoprudny, Moscow Region, 141700, Russian Federation

The results obtained with the magnetic probe of AFM during investigations of planar SNS Josephson junctions are presented in this report. Additionally to the well-known ability to visualize the Abrikosov vortices the MFM images reveal the generation of Josephson vortices by the local magnetic field of the probe. Finally, it is shown that the local field of the probe drastically changes transport properties of the junction switches it to $\phi(0-\pi)$ -state. (RFBR project 19-02-00981)

Трансформация вихревой решетки в FeSe в магнитном поле

А. В. Путилов^{1,2}, С. ДиДжорджио¹, В. Л. Вадимов², Д. Дж. Трейнер¹, Э. М. Лекнер¹, Дж. Л. Кёртис³, М. Абдел-Хафиз^{4,6}, О. С. Волкова^{6,8}, А. Н. Васильев^{7,6,9}, Д. А. Чареев^{10,8,11}, Г. Карапетров³, А. Е. Кошелев¹², А. Ю. Аладышкин^{2,1}, А. С. Мельников², М. Иавароне¹

¹ Физический факультет, университет Темпл, Филадельфия, 19122, США

² Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, 603950

³ Физический факультет, университет Дрексель, Филадельфия, 19104, США

⁴ Центр науки и технологий высокого давления, Шанхай, 201203, Китай

⁵ Университет Файюма, Файюм, 63514, Египет

⁶ Национальный исследовательский университет "МИСиС", Москва, 119049

⁷ Физический факультет МГУ им. Ломоносова, Москва, 119991

⁸ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002

⁹ Южно-уральский государственный университет, Челябинск, 454080

¹⁰ Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, 142432

¹¹ Казанский федеральный университет, Казань, 420008

¹² Аргоннская национальная лаборатория, Аргон, 60439, США

Методами низкотемпературной СТМ и СТС исследована вихревая решетка и структура сердцевин вихрей в монокристаллах FeSe. Треугольная вихревая структура, наблюдаемая при низких магнитных полях, искажается и постепенно становится квадратной вблизи магнитного поля 1.5 Т. При этом же поле наблюдается излом на зависимости теплоемкости от магнитного поля. Наблюдаемые явления могут быть связаны с многозонной природой сверхпроводимости в FeSe и объясняться подавлением параметра порядка в одной из зон.

Vortex lattice transformation in FeSe in magnetic field

A. V. Putilov^{1,2}, C. Di Giorgio¹, V. L. Vadimov², D. J. Trainer¹, E. M. Lechner¹, J. L. Curtis³, M. Abdel-Hafiez^{4,5,6}, O. S. Volkova^{6,7,8}, A. N. Vasiliev^{7,6,9}, D. A. Chareev^{10,8,11}, G. Karapetrov³, A. E. Koshelev¹², A. Yu. Aladyshkin^{2,1}, A. S. Mel'nikov², M. Iavarone¹

¹ Physics Department, Temple University, Philadelphia, PA 19122, USA.

² Institute for Physics of Microstructures RAS, Nizhny Novgorod, Russia 603950

³ Department of Physics, Drexel University, Philadelphia, Pennsylvania 19104, USA

⁴ Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Shanghai, 201203, China

⁵ Fayoum University, Fayoum 63514, Egypt

⁶ National University of Science and Technology "MISIS", Moscow 119049, Russia

⁷ Physics Faculty, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia

⁸ Ural Federal University, 620002 Ekaterinburg, Russia

⁹ National Research South Ural State University, Chelyabinsk 454080, Russia

¹⁰ Institute of Experimental Mineralogy RAS, 142432 Chernogolovka, Moscow District, Russia

¹¹ Kazan Federal University, Kazan 420008, Russia

¹² Materials Science Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439, USA

Low-temperature scanning tunneling microscopy and spectroscopy has been used to image the vortex core and the vortex lattice in FeSe single crystals. A quasi-hexagonal vortex lattice at low magnetic field undergoes noticeable rhombic distortions above a certain field 1.5 T which also reveals itself as a kink in the magnetic field dependence of the specific heat. These observations can be directly connected to the multiband nature of superconductivity in this material, provided we attribute them to the suppression of superconducting order parameter in one of the energy bands.

Атомно-силовая микроскопия одиночных молекул биополимеров

Д.В. Клинов

ФГБУ ФНКЦ ФХМ ФМБА, 119435, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1а

В данном докладе затронуты важные аспекты АСМ одиночных биомолекул. Для получения высокого разрешения при АСМ-исследовании биополимеров, применялись ранее разработанные нами, сверхострые АСМ-зонды, с радиусом кривизны острия около 1 нм. Другим, важным параметром для исследования структуры биополимеров, является подложка. Рассмотрено влияние различных подложек на структуру биополимеров и возможность получения высокого разрешения. Приведены конкретные примеры исследования структуры молекул ДНК, фибриногена, альбумина.

Atomic-force microscopy of single biopolymers molecules

D.V. Klinov

Scientific Research Institute of Physical-Chemical Medicine, Russia, 119435, Moscow, Malaya Pirogovskaya, 1a

This report discusses important aspects of AFM in single biomolecules. To obtain high resolution in AFM study of biopolymers, we used previously developed, ultra-sharp AFM probes with a radius of curvature of the tip of about 1 nm. Another important parameter for the study of the structure of biopolymers is the substrate. The influence of different substrates on the structure of biopolymers and the possibility of obtaining high resolution are considered. Specific examples of the study of the structure of DNA molecules, fibrinogen, albumin are given.

Использование карт адгезии полученных с помощью СЗМ для выявления “физических” маркеров заболеваний человека

М.Е. Докукин^{1,2}, И. Соколов^{2,3,4}

¹*Саровский физико-технический институт, Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, ул. Духова, д. 6, Нижегородская область, г. Саров, 607186.*

²*Department of Mechanical Engineering,* ³*Department of Biomedical Engineering,* ⁴*Department of Physics, Tufts University, 02155, Medford, MA, USA*

В докладе представлен новый подход в диагностике заболеваний, основанный на анализе физических свойств поверхности эпителиальных клеток человека. В частности, использовались адгезионные карты клеток, полученные с помощью резонансного и суб-резонансного методов СЗМ. Анализ изображений проводился с привлечением методов машинного обучения.

Было продемонстрировано, что параметры, которые обычно используются в технике для описания рельефа поверхности, могут применяться и для классификации физических изменений эпителиальных клеток. Было обнаружено, что постепенное развитие рака *in vitro* (от нормальных, до бессмертных (предраковое состояние) и до злокачественных клеток) ведет к появлению фрактальной геометрии на поверхности клетки. Кроме того, этот метод был применен для выявления рака мочевого пузыря с помощью клеток, собранных из образцов мочи. Точность диагностики в 94% была достигнута при анализе от пяти клеток от одного пациента.

AFM adhesion imaging to identify “physical” markers of human diseases

М.Е. Dokukin^{1,2}, I. Sokolov^{2,3,4}

¹*Sarov Physical and Technical Institute, National Research Nuclear University MEPhI, 607186, Sarov, Nizhegorodskaya region, Russia*

²*Department of Mechanical Engineering,* ³*Department of Biomedical Engineering,* ⁴*Department of Physics, Tufts University, 02155, Medford, MA, USA*

We report on a new approach in diagnostic imaging based on nanoscale-resolution scanning of surfaces of human cells using resonance and sub-resonance AFM tapping and ringing modes coupled with machine learning analysis.

We demonstrated that surface parameters, which are typically utilized in engineering to describe surfaces, can be applied to classify physical alterations of the surface of epithelial cells. We found that the stepwise *in vitro* development of cancer (from normal to immortal (pre-malignant), to malignant) could be associated with the emergence of simple fractal geometry on the cell surface. Further, we applied this method for the detection of bladder cancer by using cells collected from urine samples. Diagnostic accuracy of 94% achieved when examining five cells per patient's sample.

СТМ-литография на хлорированной поверхности Si(100) с удалением кремния

Т.В. Павлова^{1,2}, В.М. Шевлюга¹, Б.В. Андриюшечкин¹, Г.М. Жидомиров¹, К.Н. Ельцов¹

¹*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38*

²*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва*

Литография с использованием СТМ является наиболее точным методом создания структур из примесных атомов на поверхности кремния. В процессе СТМ-литографии по монослою водорода десорбируются только атомы резиста. В нашей работе продемонстрирована возможность удаления кремния с поверхности Si(100) при использовании резиста из монослоя хлора. На поверхности Si(100)-2x1-Cl созданы дефекты в виде ямок травления латерального размера 1-2 нм и глубины в несколько слоев кремния. Обсуждается механизм десорбции атомов Si и Cl с поверхности Si(100)-2x1-Cl. Полученные результаты открывают новые возможности СТМ-литографии с использованием резиста из хемосорбированного хлора, в том числе трехмерной СТМ-литографии.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 16-12-00050).

STM lithography on chlorinated Si(100) with silicon atoms removal

T.V. Pavlova^{1,2}, V.M. Shevlyuga¹, B.V. Andryushechkin¹, G.M. Zhidomirov¹, K.N. Eltsov¹

¹*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov st., Moscow, 119991*

²*National Research University Higher School of Economics, Moscow*

Lithography using STM is the most precise method for the creation of 2D structures of impurities on the silicon surface. In STM lithography with a hydrogen resist, only resist atoms are desorbed. In our work, the possibility of silicon removal from the Si(100) surface is demonstrated by using a chlorine resist. Pits of lateral size of 1-2 nm and a depth of several silicon layers were created on the Si(100)-2x1-Cl surface. The mechanism of Si and Cl atoms desorption from the Si(100)-2x1-Cl surface is discussed. The obtained results open up new possibilities of STM-lithography using a chlorine resist, including 3D STM lithography.

This study was supported by the Russian Science Foundation (Grant 16-12-00050).

DOI: 10.26201/ISSP2019.45.557/SPMAPPL.1

Введение

Литография на основе сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) является на сегодняшний день самым точным методом создания структур атомного масштаба на поверхности Si(100). Именно таким образом был создан одноатомный транзистор [1], а в настоящее время создаются элементы квантового компьютера [2, 3]. В качестве резиста для создания маски иглой СТМ на поверхности Si(100) используется монослой водорода. Технология удаления атомов водорода иглой СТМ с поверхности H/Si(100) настолько хорошо отработана [4, 5], что ее удается автоматизировать используя цифровой подход [6, 7].

СТМ-литография позволяет создавать не только двумерные структуры на поверхности Si(100)-2×1-H, но и объемные структуры. Одним из возможных способов является рост эпитаксиальных кремниевых островков чередованием очистки участков поверхности от водорода и адсорбцией дисилана (S₂H₆) [8]. Другим возможным способом создания трехмерных структур является формирование твердой маски из оксида титана (TiO₂) и последующее травление поверхности ионами [9]. Отметим, что в процессе СТМ-литографии с поверхности Si(100)-2×1-H удаляются только атомы водорода, без атомов кремния.

СТМ-литография по монослою хлора еще не изучена, тем не менее известны случаи удаления отдельных атомов хлора с поверхности Si(100)-2×1-Cl совместным использованием СТМ и лазера [10] или только СТМ [11]. В настоящей работе продемонстрирован способ создания трехмерных структур путем травления поверхности кремния с использованием зонда СТМ. В отличие от предыдущих работ [10, 11] и СТМ-литографии по резисту из водорода, мы удаляем не только атомы резиста (хлора или водорода), но и атомы подложки. СТМ-литография с удалением одиночных атомов кремния может иметь преимущества для создания определенных систем, например, для внедрения атомов фосфора в кремний с атомной точностью [12].

Для создания ямок глубиной в один или несколько атомных слоев кремния мы использовали СТМ-литографию на поверхности Si(100)-2×1-Cl при температуре образца 77 К. Ямки имеют латеральный размер порядка нанометра и глубину в несколько слоев атомов кремния. В основном ямки покрыты хлором не полностью и содержат оборванные связи кремния, что может быть использовано для функционализации поверхности кремния различными молекулами, например фосфином. В настоящей работе рассматриваются возможные механизмы электронно-стимулированной десорбции с поверхности Si(100)-2×1-Cl. Понимание процесса удаления кремния при воздействии иглы СТМ на поверхность Si(100)-2×1-Cl необходимо для дальнейшего применения этого метода с перспективой создавать отдельные вакансии из атомов кремния.

Методы

Экспериментальные методы

В экспериментах использовался легированный бором образец Si(100) (*p*-тип, 1 Ом*см). Дегазация образца и арматуры вокруг него проводилась при температуре образца 800°C в течение трех дней в сверхвысоком вакууме (10⁻¹⁰ Торр). Затем образец подвергался кратковременному нагреву и выдерживался 5 с при температуре 1200°C (давление в камере не превышало 10⁻¹⁰ Торр). Монослой хлора на поверхности Si(100)-2×1 создавался путем адсорбции молекулярного хлора из эффузионного пучка при давлении в пучке 10⁻⁸ Торр в течение 100–200 с. Адсорбция Cl₂ проводилась при температуре образца 100–150°C сразу после выключения флэш-нагрева. Концентрация атомных дефектов на подготовленной таким образом поверхности Si(100)-2×1-Cl не превышала 0.1%.

Манипуляции на поверхности Si(100)-2×1-Cl проводились в LT-STM GPI CRYO (SigmaScan Ltd.) при температуре 77 К и давлении 10^{-11} Торр. Использовались поликристаллические вольфрамовые иглы, которые подвергались электрохимическому травлению в 2М NaOH и затем бомбардировке ионами Ag^+ для очистки и заострения. Последующий нагрев игл при температуре 1800–2000°C в вакууме делал иглы более стабильными, что является критичным при их использовании для создания ямок.

Методы расчетов

Спин-поляризованные вычисления выполнены на основе теории функционала плотности (ТФП), реализованной в программном пакете VASP [13, 14]. Использовались обобщенное градиентное приближение (GGA) и обменно-корреляционный функционал PBE [15] с учетом Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий по методу Гримме [16]. Поверхность Si(001)-2×1 моделировалась периодически повторяющимися ячейками 5×6, состоящими из восьми атомных слоев кремния. Атомы хлора помещались на верхнюю поверхность пластины, а нижняя поверхность была покрыта водородом. Нижние три слоя кремния и слой водорода были фиксированы, остальные атомы могли релаксировать. Пластины были разделены вакуумным промежутком в 15 Å. В расчетах использовалась сетка k-точек 4×4×1. СТМ-изображения были рассчитаны на основе приближения Терсоффа-Хаманна [17] и построены в программе Nive [18].

Результаты и обсуждение

Для создания ямок на поверхности Si(100)-2×1-Cl игла СТМ подводилась в выбранное место (при напряжении на образце U_s около +2 В и токе 1 нА), после чего обратная связь обрывалась. Затем на образец подавалось напряжение 3.2 В, которое увеличивалось до 4.3 В а затем возвращалось к 3.2 В, при этом время воздействия было ~ 1 с. Отметим, что уменьшение верхней границы напряжений (4.3 В) на 0.1–0.2 В приводило к отсутствию ямок, а увеличение на 0.1–0.2 В приводило к резкому увеличению размера ямок до 10 нм. Указанные параметры слегка варьировались для различных игл, подготовленных одинаковым способом, а также для различных состояний иглы. Примерно до десяти ямок удавалось создавать при одинаковых параметрах (ток, напряжение, время воздействия), после этого, как правило, приходилось немного усиливать воздействие (напряжение или время) чтобы возникали ямки. Атомы, удаленные с поверхности в процессе создания ямок, десорбируются в вакуум либо осаждаются на иглу или на поверхность образца. После создания ямок на СТМ-изображении часто наблюдалось изменение контраста и пространственного разрешения. Этот эффект можно объяснить осаждением атомов на иглу, приводящим к изменению состояния иглы. Иногда на СТМ-изображениях поверхности возле ямок наблюдались яркие пятна, которые можно объяснить адсорбированными атомами, прежде удаленными из ямок.

Минимально возможное углубление на поверхности Si(100)-2×1-Cl образуется при удалении только атомов хлора. Модель вакансии хлора и ее теоретическое СТМ-изображение представлены на рис. 1a и b, соответственно. Перепад высот на СТМ-изображении вакансии составляет ~1.0 Å (рис. 1c). На экспериментальном СТМ-изображении (рис. 1d) профиль высоты вдоль линии В (рис. 1e) согласуется с профилем теоретического СТМ-изображения вакансии хлора (рис. 1c), следовательно темное пятно на рис. 1d вдоль линии В — одиночная вакансия. Перепад высоты вдоль края созданной ямки (линия С на рис. 1d) составляет 0.9 Å (рис. 1f) и согласуется с перепадом высоты вакансии хлора на экспериментальном СТМ-изображении. После создания ямок площадь поверхности увеличивается (с учетом стенок ямок), поэтому хлора, присутствовавшего на поверхности до создания ямок, не хватит для закрытия

всех оборванных связей. Кроме того, возможно, что не весь хлор, удаленный с поверхности, после создания ямки возвращается обратно на поверхность. Конечно, хлор, осевший на иглу при создании ямки, может заполнить следующую ямку, но в среднем все равно должен быть дефицит хлора на поверхности с ямками. Это объясняет частичное отсутствие хлора в созданных ямках.

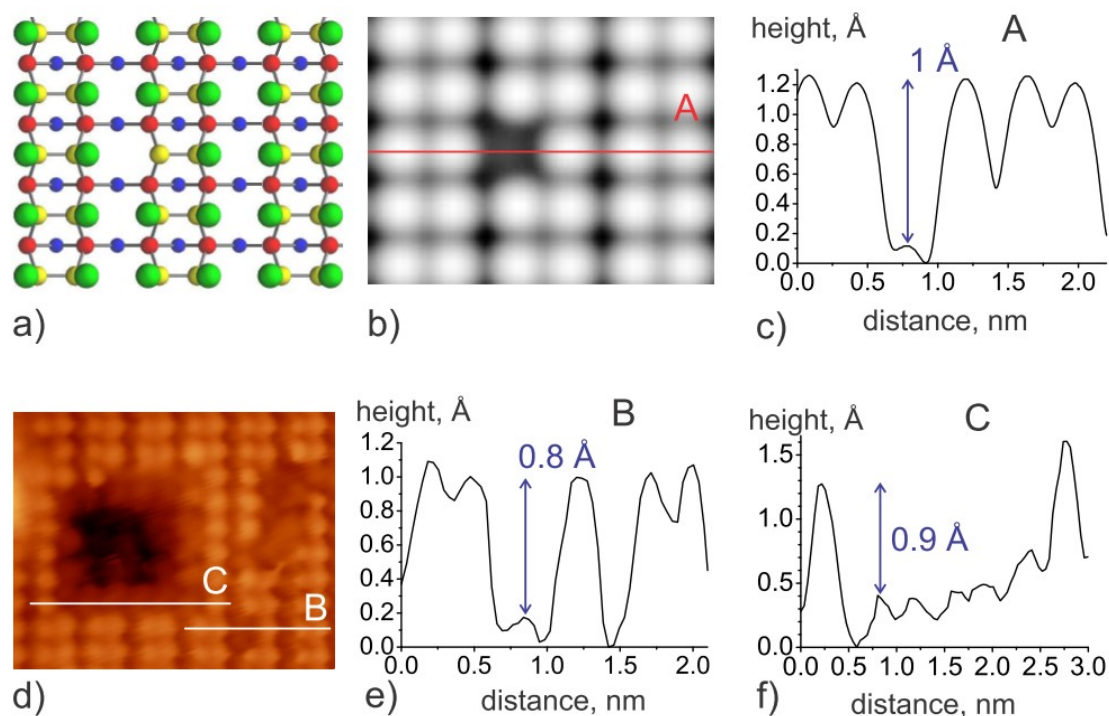


Рис. 1. а) Модель вакансии из атома хлора на поверхности Si(100)-2×1-Cl (атомы хлора обозначены зелеными кружками, атомы верхних трех слоев кремния обозначены желтыми, красными и синими кружками, соответственно); б) теоретическое СТМ-изображение модели (а) при +2.5 В; в) профиль высоты вакансии из атома хлора на теоретическом СТМ-изображении (б) вдоль линии А; д) СТМ-изображение незаполненных состояний ($U_s = +2.4$ В, $I_t = 1.0$ нА) созданной ямки; е) профиль высоты вакансии из одного атома хлора, вдоль линии В на СТМ-изображении (д); ф) профиль высоты вблизи края ямки, вдоль линии С на СТМ-изображении (д).

Чтобы подтвердить наличие хлора на дне некоторых ямок, мы провели ТФП-моделирование ямки с отсутствующим одним и двумя слоями кремния, дно которой полностью покрыто хлором. На рис. 2а приведено экспериментальное СТМ-изображение ямки, а соответствующее ей теоретическое СТМ-изображение и модель показаны на рис. 2б,с (для проведения ТФП-расчетов латеральный размер ямки уменьшен по сравнению с экспериментальным и составляет 3×4). Перепады высот вдоль линии А₁–А₂ (рис. 2д) на экспериментальном (рис. 2а) и теоретическом (рис. 2б) СТМ-изображениях ямки равны 1.4 Å и 1.6 Å, соответственно, и согласуются с высотой моноатомной ступени. Перепады высот вдоль линии В₁–В₂ (рис. 2е) на экспериментальном и теоретическом СТМ-изображениях ямки равны 2.5 Å и 2.9 Å, соответственно, и согласуются с высотой двухатомной ступени. Из сравнения высот следует, что с левого края ямки (рис. 2а) удален один слой атомов кремния, а в центре отсутствуют два слоя, при этом дно ямки полностью покрыто хлором. Таким образом, созданные ямки преимущественно имеют латеральный размер 1–2 нм и глубину в один или два слоя атомов кремния (~1.4–2.5 Å). Дно ямок в основном покрыто хлором, но часть ямок содержат оборванные связи кремния из-за недостатка атомов хлора на поверхности. Отметим, что кристаллическая структура кремния сохраняется на поверхности рядом с ямками и на дне некоторых ямок.

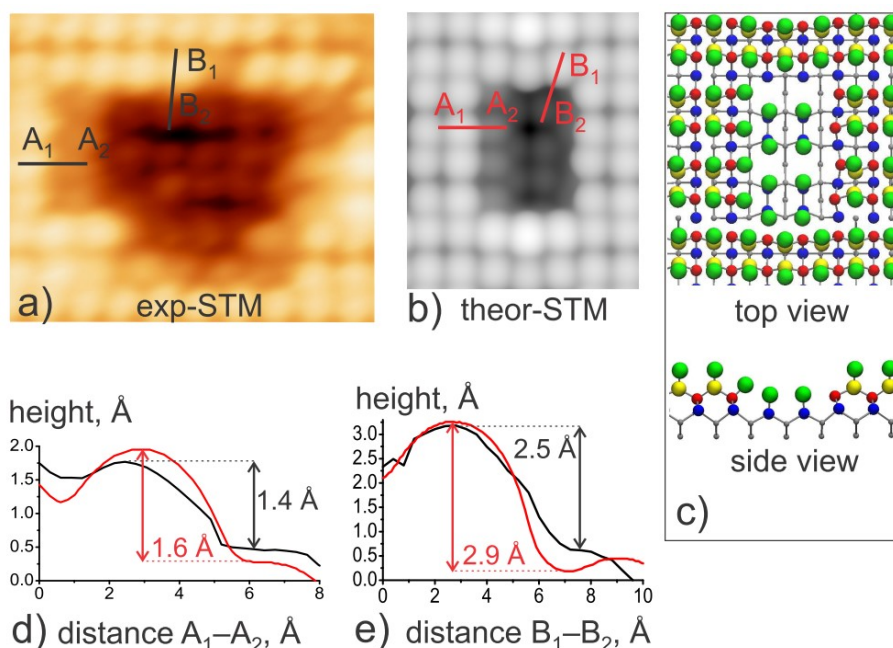


Рис. 2. а) Увеличенное СТМ-изображение ($U_s = +1.8$ В, $I_t = 1.0$ нА) ямки на поверхности Si(100)-2×1-Cl, б) Теоретическое СТМ-изображение ($U_s = +2.5$ В) ямки, модель которой показана на рис. (с). с) Вид сверху и сбоку модели ямки 3×4 с удаленными одним и двумя слоями кремния. Атомы хлора обозначены зелеными кружками, атомы верхних трех слоев кремния обозначены желтыми, красными и синими кружками, соответственно. d,e) Профили высот вдоль линий A₁-A₂ (перепад в атомную ступень) и B₁-B₂ (перепад в две ступени) на рис. (а) и (б), соответственно. Экспериментальные профили высот обозначены черными кривыми, теоретические — красными.

Задача определения наличия хлора на дне более глубоких ямок оказывается сложнее. Профили высот некоторых ямок зависят от напряжения и могут отличаться примерно на 1 Å при положительном и отрицательном напряжениях. Изменение профиля высот могло бы указывать на различную электронную структуру на поверхности и на дне ямок, то есть означать отсутствие хлора на дне ямок. Однако, примеси, расположенные под дефектами на глубине нескольких слоев кремния, могут влиять на СТМ-изображение и изменять профиль высот примерно на 1 Å. Таким образом, точное определение структуры ямок глубже одного или двух слоев кремния затруднительно.

В качестве возможных причин удаления атомов хлора и кремния с поверхности Si(100)-2×1-Cl иглой СТМ мы рассматриваем электрическое поле и ток. (Взаимодействие Ван-дер-ваальса между атомами иглы и поверхности слишком слабое, чтобы привести к десорбции нескольких слоев кремния.) На полевой механизм десорбции указывает сильная зависимость вероятности десорбции от напряжения. Влияние поля СТМ на десорбцию кремния и хлора с хлорированной поверхности Si(111) также отмечалось в работах [19, 20]. В полевом ионном микроскопе в вакууме при 78 К с кремния удалялись кластеры Si в ~20–50 атомов [21], что очень похоже на результаты воздействия иглы на поверхность в нашем случае. Однако, при наших экспериментальных параметрах, при создании ямок ток достигает десятков наноампер, поэтому электронно-стимулированную десорбцию нельзя исключать из возможных механизмов создания ямок.

Закключение

Продemonстрирована возможность создания ямок с использованием СТМ на покрытой хлором поверхности Si(100)-2×1. Отсутствие одного или нескольких слоев

атомов кремния в ямках определено на основе 1) анализа структуры дна ямок на СТМ-изображениях и 2) сравнения профилей высот экспериментального и теоретического СТМ-изображений ямок. Часть созданных ямок содержит оборванные связи кремния, которые химически активны для многих молекул, например для фосфина. В качестве основного механизма создания ямок на поверхности Si(100)-2×1-Cl мы рассматриваем влияние поля, но также не исключаем электронно-стимулированную десорбцию. Возможно повторное локальное травление ямок до достижения нужной глубины (глубина ограничена условиями применимости СТМ). Полученные результаты открывают новые возможности СТМ-литографии по резисту из хлора, в том числе трехмерной СТМ-литографии. Достоинством предложенного метода СТМ-литографии по резисту из хлора является сохранение кристаллической структуры кремния в части созданных ямок.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 16-12-00050). Авторы выражают благодарность МСЦ РАН за предоставление вычислительных ресурсов.

1. M. Fuechsle, J. Miwa, S. Mahapatra, H. Ryu, S. Lee, O. Warschkow, L. C. L. Hollenberg, G. Klimeck, M. Simmons, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 242 (2012).
2. S. J. Hile, L. Fricke, M. G. House, E. Peretz, C. Y. Chen, Y. Wang, M. Broome, S. K. Gorman, J. G. Keizer, R. Rahman, M. Y. Simmons, *Sci. Adv.* **4**, eaaq1459 (2018).
3. M. A. Broome, S. Gorman, M. House, S. Hile, J. Keizer, D. Keith, C. D. Hill, T. Watson, W. Baker, L. C. L. Hollenberg, M. Simmons, *Nat. Commun.* **9**, 980 (2018).
4. M. Møller, S. P. Jarvis, L. Guerinet, P. Sharp, R. Woolley, P. Rahe, P. Moriarty, *Nanotechnology* **28**, 075302 (2017).
5. R. Achal, M. Rashidi, J. Croshaw, D. Churchill, M. Taucer, T. Huff, M. Cloutier, J. Pitters, R. A. Wolkow, *Nat. Commun.* **9**, 2778 (2018).
6. J. N. Randall, J. W. Lyding, S. Schmucker, J. R. Von Ehr, J. Ballard, R. Saini, H. Xu, Y. Ding, *J. Vac. Sci. Technol. B* **27**, 2764 (2009).
7. J. N. Randall, J. H. Owen, E. Fuchs, J. Lake, J. R. V. Ehr, J. Ballard, E. Henriksen, *Micro and Nano Engineering* **1**, 1 (2018).
8. K. E. J. Goh, S. Chen, H. Xu, J. Ballard, J. N. Randall, J. R. Von Ehr, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 163102 (2011).
9. J. B. Ballard, J. H. G. Owen, W. Owen, J. R. Alexander, E. Fuchs, J. N. Randall, J. R. Von Ehr, S. McDonnell, D. D. Dick, R. M. Wallace, Y. J. Chabal, M. R. Bischof, D. L. Jaeger, R. F. Reidy, J. Fu, P. Namboodiri, K. Li, R. M. Silver, *J. Vac. Sci. Technol. B* **32**, 041804 (2014).
10. Z. Dohn'alek, I. Lyubinetsky, J. T. Yates, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 1488 (1997).
11. R. E. Butera, K. J. Dwyer, M. Dreyer, *arXiv e-prints* (2018), arXiv:1808.05690 [cond-mat.mes-hall].
12. T. V. Pavlova, G. M. Zhidomirov, K. N. Eltsov, *J. Phys. Chem. C* **122**, 1741 (2018).
13. G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
14. G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
15. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
16. S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).
17. J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
18. D. E. P. Vanpoucke, G. Brocks, *Phys. Rev. B* **77**, 241308 (2008).
19. M. Baba, S. Matsui, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2852 (1994).
20. M. Baba, S. Matsui, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1927 (1994).
21. T. Sakurai, *Surf. Sci.* **86**, 562 (1979).

Влияние ступеней и потенциальных ям на энергетическую структуру дираковских состояний в топологическом изоляторе Bi_2Se_3

Н.И. Федотов, С.В. Зайцев-Зотов

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, 125009, Москва, ул. Моховая 11, стр. 7.

На поверхности топологического изолятора Bi_2Se_3 методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТС) обнаружено существование протяженных потенциальных ям глубиной около 0.1 эВ, формирующихся как вблизи ступеней поверхности, так и, по-видимому, вблизи захороненных протяженных дефектов. Наличие изгиба зон приводит к увеличению значения туннельной плотности состояний dI/dV в точке Дирака. Показано, что этот рост частично обусловлен артефактом туннельной спектроскопии и не может рассматриваться в качестве доказательства существования краевых состояний. Изучение формы туннельных спектров показало, что в этих потенциальных ямах образуются связанные состояния дираковских фермионов, проявляющиеся в виде максимумов на туннельных спектрах СТС. Существование таких состояний качественно и количественно подтверждается результатами численного моделирования в рамках двумерного гамильтониана Дирака. Кроме того, моделирование состояний дираковских электронов вблизи ступеней поверхности и боковых граней в рамках эффективного континуального гамильтониана в трехмерном случае показало, что наличия ступеней на поверхности топологического изолятора недостаточно для появления связанных состояний – к образованию связанных состояний приводит формирование потенциальной ямы вследствие различия работ выхода на разных гранях. Работа поддержана грантом РФФИ 16-12-10335.

Influence of steps and potential wells on the energy structure of Dirac states in the topological insulator Bi_2Se_3

N.I. Fedotov, S.V. Zaitsev-Zotov

Kotelnikov IRE RAS, 125009, Moscow, Mokhovaya str, 11, bld. 7.

On the surface of the Bi_2Se_3 topological insulator, scanning tunneling microscopy and spectroscopy revealed the existence of extended potential wells with a depth of about 0.1 eV, which are formed both near the surface steps and, apparently, near the buried extended defects. The presence of band bending leads to an increase in dI/dV at the Dirac point. We demonstrate that this increase is partly due to the artifact of tunneling spectroscopy and cannot be considered as evidence of the existence of edge states. A study of the shape of the tunneling spectra shows that in these potential wells, bound states of Dirac fermions are formed, which manifest themselves as maxima in the STS spectra. The existence of such states is qualitatively and quantitatively confirmed by the results of numerical simulation in the framework of the two-dimensional Dirac Hamiltonian. In addition, the modeling of the states of Dirac electrons near the surface steps and side faces in the three-dimensional case within the framework of the effective continuum Hamiltonian shows that the presence of steps is not enough for the appearance of bound states, but the difference in the work functions of the states on these faces produces bound states of surface Dirac fermions. The work is supported by RSF grant 16-12-10335

Германен на поверхности металлов: миф или реальность?

Д.А. Музыченко¹, С.И. Орешкин², В.И. Панов¹, С. VanHaesendonck³, А.И. Орешкин¹

¹ Физический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия.

² Государственный астрономический институт имени П.К. Штернберга, Москва, Россия.

³ Department of Physics and Astronomy, KULeuven, BE-3001 Leuven, Belgium.

В работе исследованы возможности синтеза однослойного германена на металлических поверхностях. Экспериментально, методом сверхвысоковакуумной сканирующей туннельной микроскопии были исследованы начальные стадии адсорбции атомов Ge на различных металлических поверхностях: Au(111), Pt(111), Cu(111) и Al(111). Результаты экспериментов сравнивались с результатами численного моделирования в рамках теории функционала плотности. Несмотря на наличие в мировой научной литературе многочисленных сообщений об успешном синтезе германена на металлических поверхностях, было наглядно показано, что особенности взаимодействия Ge с Au, Pt и Cu таковы, что даже при комнатной температуре наблюдаются эффекты твердотельного растворения Ge в этих металлах, что исключает принципиальную возможность роста однослойного германена на них. Исключением, по всей видимости, является поверхность Al(111) на которой становится возможным рост однослойных германий-содержащих структур различной периодичности. Численное моделирование показывает, что наблюдаемые в эксперименте структуры могут быть описаны моделью однослойного германена с периодичностью (2×2) и $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ внутри поверхностных ячеек (3×3) и $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R \pm 19^\circ$ по отношению к Al(111)(1×1), соответственно. Однако, вопрос об истинной стехиометрии 2D-островков, индуцированных атомами Ge на поверхности Al(111), продолжает оставаться актуальным.

Germanene on metal surfaces: myth or reality?

D.A. Muzychenko¹, S.I. Oreshkin², V.I. Panov¹, C. Van Haesendonck³, A.I. Oreshkin¹

¹ Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia.

² Astronomical Institute, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia.

³ Department of Physics and Astronomy, KULeuven, BE-3001 Leuven, Belgium.

In this work, the possibilities of single-layer germanene synthesis on metal surfaces: Au(111), Pt(111), Cu(111) and Al(111) were investigated by mean of ultrahigh vacuum scanning tunneling microscopy (STM) and density functional theory (DFT). Despite numerous reports about successful synthesis of germanene on metal surfaces in the world scientific literature, it was clearly shown that even at room temperature the interaction of Ge atoms with Au, Pt and Cu metals leads to the solid-state solubility of Ge in these metals that in turn rules out a possibility of growth of a single-layer germanene on these metals. An exception, most probably, is the Al(111) surface on which the growth of single-layer germanium-induced structures became possible. DFT modeling showed that the structures observed in the STM experiments can be described by the model of a single-layer germanene with a (2×2) and $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ periodicity within (3×3) and $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R \pm 19^\circ$ surface unit cells of Al(111)(1×1), respectively. However, the question of the true stoichiometry of 2D islands induced by Ge atoms on the Al (111) surface remains topical.

DOI: 10.26201/ISSP2019.45.557/SPMAPPL.2

Введение

Германен, наряду с силицином, является аналогом графена [1, 2] и представляет собой двумерную слабо изогнутую структуру типа “пчелиных сот”. Для практического применения графеноподобных материалов в электронной промышленности требуется детальное изучение их электронных свойств в разнообразных условиях. Например, локальная адсорбция атомов кислорода на поверхности силицена [3] вызывает увеличение ширины запрещенной зоны в точке Дирака. Следует отметить, что германен и силицен могут быть созданы только искусственным путем, так как в природе не существует кристаллов, подобных графиту, использованному для получения графена. В настоящее время синтез силицена с использованием метода молекулярно-лучевой эпитаксии на поверхности Ag(111) достаточно полно изучен. Было выявлено существование различных поверхностных фаз силицена на поверхности серебра (4×4) , $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$, $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ [3-10]. Целью данной работы является подведение итогов и обобщение результатов многочисленных экспериментов, целью которых было исследование возможности получения упорядоченной структуры германена на поверхности различных металлов Au(111), Pt(111), Cu(111) и Al(111). Следует заметить, что если по адсорбции Ge на Au(111) проведено немалое количество исследований [11-15], то для Pt(111) и Cu(111) таких исследований значительно меньше [16] и [17], соответственно. Однако полученные экспериментальные результаты по синтезу герменена на этих металлах весьма противоречивы и не позволяют сделать вывод о том, что формируемый на поверхности слой представляет собой именно германен, а не является сплавом металла с германием. В этом ключе, исследование адсорбции Ge на Al(111) выглядят наиболее перспективными с точки зрения формирования именно германена [18-21].

Экспериментальная методика

Экспериментально, с помощью сверхвысоковакуумной (СВВ) (10^{-11} мбар) сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) были исследованы начальные стадии адсорбции германия на поверхности Au(111), Pt(111), Cu(111) и Al(111). В качестве образцов использовались монокристаллы соответствующих металлов, поверхность которых очищалась в условиях СВВ путем бомбардировки ионами Ar^+ с энергии пучка 0.8-2 кэВ с последующим термическим отжигом. Критерием чистой поверхности служила хорошо воспроизводимая $(22 \times \sqrt{3})$ “herringbone” реконструкция с полным отсутствием посторонних примесей для золота, и реконструкция (1×1) для поверхностей платины, меди и алюминия.

Нанесение германия на поверхность Au(111) проводилось методом электронно-лучевой эпитаксии, а на поверхности Pt(111), Cu(111), Al(111) германий наносился методом термического напыления. Давление в СВВ камере в процессе напыления Ge на исследуемую поверхность оставалось в диапазоне 10^{-11} мбар. При проведении СТМ исследований, давление в системе составляло 4×10^{-11} мбар. Измерения проводились при температуре образца 77 К в случае поверхности Au(111) и при комнатной температуре для поверхностей Pt(111), Cu(111) и Al(111). В качестве зонда использовались вольфрамовые иглы, полученные из поликристаллической вольфрамовой проволоки методом электрохимического травления. Приложенное к туннельному зазору напряжение смещения соответствует потенциалу образца относительно зонда во всех проводимых экспериментах.

Результаты и обсуждение

В результате адсорбции атомов Ge на поверхность Au(111), находящуюся при комнатной температуре, было показано, что уже при степени покрытия 0.01 монослоя

(МС), поверхностная реконструкция золота ($22\times\sqrt{3}$) подвергается серьёзной модификации. Типичные особенности, присущие реконструкции ($22\times\sqrt{3}$) по-прежнему наблюдаемы, однако, на поверхности появляются новые характерные особенности – дефекты типа «вакансия» (тёмные пятна, отсутствовавшие на чистой поверхности). С увеличением степени покрытия до 0.06 МС наблюдается увеличение концентрации дефектов-вакансий, которые имеют тенденцию к агрегации и образованию нитеподобных комплексов, преимущественно направленных вдоль светлых полос в изначальной реконструкции ($22\times\sqrt{3}$) на поверхности Au(111). Теоретические расчеты в рамках теории функционала плотности (ТФП) показывают [13], что атомы Ge замещают атомы Au в верхнем атомном слое, и выглядят на СТМ изображения как дефект-вакансия атомного масштаба как в заполненных, так и в незаполненных электронных состояниях. С дальнейшим увеличением степени покрытия поверхности Au(111) атомами Ge с одновременным замещением атомов Au атомами Ge в первом поверхностном слое наблюдается последовательный рост второго слоя, который формируется из замещенных и диффундирующих на поверхность атомов Au. Данный эффект приводит к образованию двух поверхностных слоев (рис. 1а) с неупорядоченной (аморфоподобной) атомной структурой, различающихся по высоте на величину, равную высоте моноатомной ступени золота для плоскости (111). С увеличением температуры поверхности Au(111) в процессе напыления либо в результате последующего нагрева, внутренняя структура слоев становится более упорядоченной [13]. Многообразие наблюдаемых в экспериментах поверхностных реконструкций зависит от температуры подложки и количества достигших поверхности атомов германия. Исследования показали, что вследствие высокой твердотельной растворимости (даже при комнатной температуре) германия в золоте, принципиально невозможно формирование германена с чистым интерфейсом германен/Au(111).

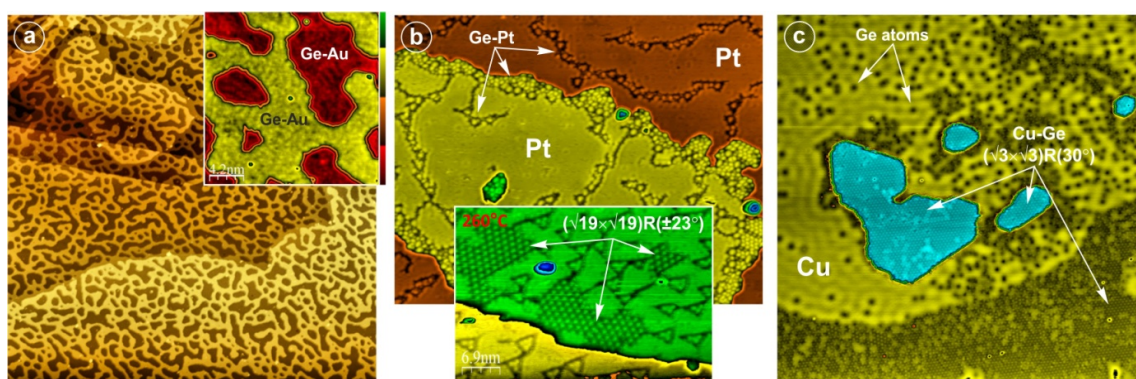


Рис. 1. СТМ изображения поверхности металлов после напыления германия: (а) 0.5 МС Ge на поверхности Au(111); (б) 0.2 МС Ge на поверхности Pt(111); 0.3 МС Ge на поверхности Cu(111). Туннельные параметры: (а) $V_t = +2.0$ В, $I_t = 30$ pA; (б) $V_t = +0.85$ В, $I_t = 15$ pA; (с) $V_t = -0.85$ В, $I_t = 120$ pA.

Динамика адсорбции Ge на поверхности Pt(111) и Cu(11) демонстрирует схожие процессы с адсорбцией Ge на поверхность золота, с той лишь разницей, что в финале формируются свои собственные поверхностные реконструкции характерные для конкретного сплава германия с металлом (рис. 1б, 1с). Поверхность платины и меди, также как и золото, имеет тенденцию к насыщению атомами Ge в результате твердотельной реакции растворения (протекающей даже при комнатной температуре поверхности), вследствие чего наблюдается замещение атомов Pt и Cu атомами Ge в первом поверхностном слое. ТФП моделирование подтверждает, что в результате замещения поверхностных атомов Pt или Cu атомом Ge наблюдается образование дефектов-вакансий, что хорошо согласуется с результатами СТМ исследований при сверхмалых степенях покрытия. При увеличении степени покрытия, а также

температуры поверхности (до 100-260 С) наблюдается упорядочивание дефектов-вакансий и образование протяженных областей с реконструкцией $(\sqrt{19}\times\sqrt{19})R(\pm 23^\circ)$ (рис. 1b) и $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ (рис. 1c) для поверхности Pt(111) и Cu(111), соответственно. Следует отметить, что данные поверхностные реконструкции образуются в первом поверхностном слое и являются результатом перемешивания атомов металла и атомов германия, а не есть результат роста германена или германиевого островка на поверхности Pt(111) и Cu(111).

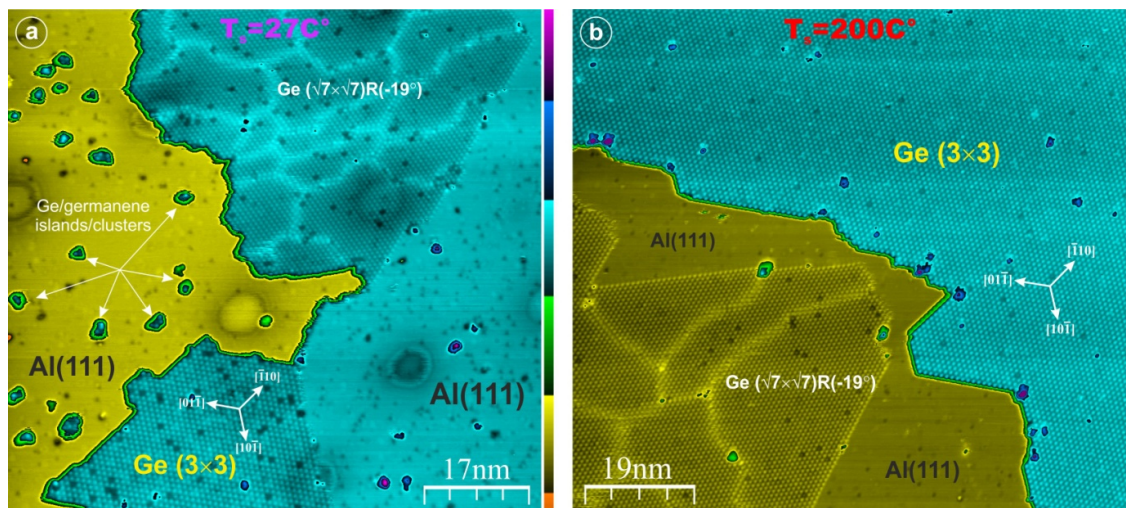


Рис. 2. СТМ изображения поверхностных фаз германена $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R(\pm 19^\circ)$ и (3×3) образованных на поверхности Al(111) находящуюся при температуре: (a) 27°C; (b) 200°C. Туннельные параметры: (a) $V_t = +1.0$ V, $I_t = 25$ pA; (b) $V_t = -1.8$ V, $I_t = 20$ pA.

В результате серии экспериментов по адсорбции атомов Ge на поверхность Al(111) был продемонстрирован одновременный рост двух поверхностных фаз (рис. 2) с периодичностью: $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R(\pm 19^\circ)$ и (3×3) . Исследование показало, что обе фазы представляют собой новые поверхностные структуры, зарождающиеся независимо друг от друга и сосуществующими в широком температурном интервале роста: от комнатной температуры до 230°C. Было установлено, что германиевые поверхностные структуры с периодичностью (3×3) образуют идеальные протяженные 2D области без нарушения дальнего порядка, в то время как структуры с периодичностью $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R(\pm 19^\circ)$ имеют сильно ограниченный дальний порядок и содержат большое количество доменных границ. Наличие доменных границ в структуре $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R(\pm 19^\circ)$ связано, по всей видимости, с худшим согласованием решеток выращенного слоя германена и подложки Al(111), по сравнению со структурой (3×3) .

Численное моделирование в рамках ТФП показало, что наблюдаемые в эксперименте структуры могут быть хорошо описаны моделью однослойного германена с периодичностью (2×2) и $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ внутри поверхностных ячеек (3×3) и $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R(\pm 19^\circ)$ по отношению к Al(111)(1×1), соответственно. Элементарная поверхностная ячейка для структуры (3×3) и $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R(\pm 19^\circ)$ содержит 8 и 6 атомов Ge, соответственно. На рис. 3 приведена 3D модель оптимизированной структуры германена с периодичностью $(2\times 2)/\text{Al}(111)(3\times 3)$ и $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ/\text{Al}(111)(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R(\pm 19^\circ)$. Прямое сравнение экспериментальных результатов и результатов численного моделирования аналогов СТМ изображений показало, что наблюдаемые структуры действительно являются однослойным германеном с сильным “buckling” эффектом, а основной вклад в СТМ изображения дает наиболее приподнятый над поверхностью атом германия, что обеспечивает гексагональную плотноупакованную симметрию СТМ изображений с периодичностью (3×3) и $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R(\pm 19^\circ)$. Таким образом, показана возможность формирования двух типов однослойного искаженного (включая sp^2 и sp^3 -

гибридизацию) германена на поверхности Al(111). Хотя и в этом случае следует отметить, что при формировании германена на поверхности Al(111), поверхность алюминия модифицируется (даже при комнатной температуре), указывая тем самым на взаимодействие между атомами германия и алюминия. Таким образом, вопрос о роли атомов алюминия в формировании поверхностных фаз (3×3) и $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R(\pm 19^\circ)$ остается открытым.

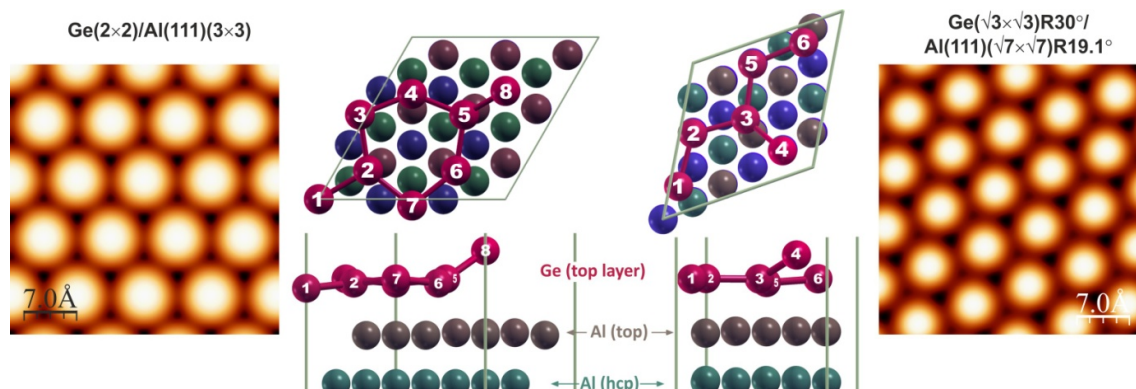


Рис. 3. Модель однослойного германена с периодичностью (2×2) и $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ внутри поверхностных ячеек (3×3) и $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R(\pm 19^\circ)$ по отношению к Al(111)(1×1) и рассчитанные в рамках ТФП аналоги СТМ изображений (заполненные состояния $V_t = +1.0$ V) поверхности Al(111), покрытой однослойным германеном с сильным “buckling” эффектом.

Заключение

Проведенные эксперименты, посвященные изучению возможности получения на поверхности металла регулярной структуры германена, показали, что на чистой поверхности Au(111), Pt(111), Cu(111) структура германена не образуется. Германий взаимодействует с подложкой, вытравливая поверхность и проникая вглубь, образуя сплав. Поверхностные реконструкции, возникающие при адсорбции германия на эти металлы, довольно разнообразны и требуют своего отдельного исследования. Однако на данном этапе исследований можно утверждать, что с ожидаемой структурой чистого германена они не имеют ничего общего.

Поверхность Al(111) оказалась наиболее перспективной для получения однослойных германий-содержащих поверхностных 2D-структур различной периодичности. Численное моделирование показывает, что наблюдаемые в эксперименте структуры могут быть описаны моделью однослойного германена с периодичностью (2×2) и $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ внутри поверхностных ячеек (3×3) и $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R(\pm 19^\circ)$ по отношению к Al(111)(1×1), соответственно. Однако, вопрос об истинной стехиометрии 2D-островков, индуцированных атомами Ge на поверхности Al(111), продолжает оставаться актуальным.

1. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, et al., Science **306**, 666–669 (2004).
2. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, et al., Nature **438**, 197–200 (2005).
3. D. Chiappe, C. Grazianetti, G. Tallarida, et al., Adv.Mater. **24**, 5088–5093 (2012).
4. H. Jamgotchian, Y. Colignon, N. Hamzaoui, et al., Cond. Matter. **24**, 172001 (2012).
5. B.J. Feng, Z.J. Ding, S. Meng, et al., Nano Lett. **12**, 3507–3511 (2012).
6. C.L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, Appl. Phys. Express **5**, 045802 (2012).
7. H. Enriquez, S. Vizzini, A. Kara, et al., J. Phys.:Condens. Matter. **24**, 314211 (2012).
8. Z. L. Liu, M.X. Wang, J.P. Xu, et al., New J. Phys. **16**, 075006 (2014).

9. L. Chen, H. Li, B.J. Feng, et al., Phys. Rev. Lett. **110**, 085504 (2013).
10. B. Feng, H. Li, C.C. Liu, et al., ACS Nano **7** (**10**), 9049–9054 (2013).
11. M. E. Davila, L. Xian, S. Cahangirov, et al., New J. Phys. **16**, 095002 (2014).
12. M.E. Davila, G.Le Lay, Scientific Reports **6**, 20714 (2016).
13. Д.А. Музыченко, А.И. Орешкин, и др., Письма в ЖЭТФ **106(4)**, 201–207 (2017).
14. W. Wang and R.I.G. Uhrberg, Phys. Rev. Materials **1**, 074002 (2017).
15. E.D. Cantero, L.M. Solis, Y. Tong, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 18580 (2017).
16. L. Li, S. Lu, J. Pan, Z. Qin, Y. Wang, et al., Adv. Materials **26**, 4820–4824 (2014).
17. Z. Qin, J. Pan, S. Lu, Y. Shao, Y. Wang, et al., Adv. Materials **29**, 1606046 (2017).
18. M. Derivaz, D. Dentel, R. Stephan, M.C. Hanf, et al., Nano Lett. **15**, 2510 (2015).
19. R. Stephan, M.C. Hanf, M. Derivaz, et al., J. Phys. Chem. C **120**, 1580–1585 (2016).
20. W. Wang, R.I.G. Uhrberg, Beilstein J. Nanotechnol. **8**, 1946–1951 (2017).
21. S. Endo, O. Kubo, N. Nakashima, et al., Appl. Phys. Express **11**, 015502 (2018).

Начальные стадии окисления серебра

Б.В. Андриюшечкин^{1,2}, В.М.Шевлюга¹, Т.В.Павлова^{1,2}, Г.М.Жидомиров^{1,2}, К.Н. Ельцов^{1,2}

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва

Важность проблемы взаимодействия молекулярного кислорода с поверхностью серебра связана с установлением механизма реакции эпексидирования алкенов, идущей в присутствии серебряного катализатора. В данной работе представлены результаты исследований атомных структур, формируемых на поверхностях Ag(111) при взаимодействии с молекулярным кислородом в диапазоне температур 300-490 К, выполненных с использованием низкотемпературной сканирующей туннельной микроскопии. Ввиду чрезвычайно низкого коэффициента прилипания кислорода к поверхности серебра, адсорбция O₂ проводилась в специальном реакторе, соединенном с СВВ установкой, и позволяющем устанавливать давление кислорода в диапазоне 10⁻⁶-10⁻¹ Торр. Установлено, что на начальной стадии взаимодействия O₂ с поверхностью серебра формируются точечные объекты, которые можно охарактеризовать, как локальный оксид. При увеличении экспозиции кислорода при температуре подложки >430 К на поверхности Ag(111) формируется упорядоченный двумерный оксидный слой (4×4). Адсорбция кислорода при 300 К приводит к формированию на поверхности Ag(111) карбонатов, формирующих упорядоченные фазы.

Initial stages of silver oxidation

B.V. Andryushechkin^{1,2}, V.M. Shevlyuga¹, T.V. Pavlova^{1,2}, G.M.Zhidomirov^{1,2}, K.N.Eltsov^{1,2}

¹Prokhorov General Physics Institute of RAS, Vavilov str. 38, 119991 Moscow, Russia

² National Research University Higher School of Economics, Moscow

The interaction of oxygen with silver surfaces is of the great importance for the recognition of the mechanism of the reaction of olefins epoxidation on the silver catalyst. In this work, we present results of low-temperature STM study of atomic structures formed on Ag(111) after oxygen adsorption at substrate temperature in the range of 300-490 K. Due to the extremely low sticking probability of oxygen to silver surface, adsorption of O₂ was carried out in a special reactor connected to a UHV setup and allowing the oxygen pressure to be set in the range of 10⁻⁶-10⁻¹ Torr. We established that at the initial stage of the interaction of O₂ with the surface of silver, the formation of point local oxide objects. The further oxygen dosing at substrate temperature of > 430 K leads to the formation of the well-ordered two-dimensional oxide layer (4×4). Oxygen adsorption at 300 K leads to the formation of ordered phases carbonates on Ag(111).

DOI: 10.26201/ISSP2019.45.557/SPMAPPL.3

Введение

Изучение адсорбции молекулярного кислорода на монокристаллические грани серебра в условиях сверхвысокого вакуума имеет длительную историю, начиная с 70-х годов прошлого века [1, 2]. Основанием для проведения такого рода исследований являлось отсутствие достаточных экспериментальных данных на атомарном уровне о начальных стадиях взаимодействия кислорода с поверхностью металлов и, как следствие, разрывы в понимании механизмов окисления металлов и, тем более, в понимании механизмов каталитических процессов окисления углеводородов на поверхности металлических катализаторов. Учитывая ту роль, которую играют процессы окисления в жизни человека (коррозия металлов, применение окислов металлов и полупроводников в различных устройствах и процессах, гетерогенный катализ с участием кислорода), продвижение в понимании механизмов подобных процессов не теряет своей актуальности, несмотря на определенные успехи последних 15-20 лет.

В данной работе представлены результаты исследования адсорбции кислорода на грань Ag(111) при различных температурах подложки. Основными методами исследования являлись низкотемпературная сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), дифракция медленных электронов, электронная Оже-спектроскопия (ЭОС) в сочетании с моделированием атомной структуры поверхности в рамках теории функционала плотности (ТФП) с использованием программного пакета VASP [3-6].

Эксперимент

Все эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной установке с давлением остаточных газов не больше 2×10^{-11} Торр. В качестве образцов в работе использовался монокристалл Ag(111) (6×8 мм², Surface Preparation Laboratory). Для подготовки чистой и атомно-гладкой поверхности Ag(111) применялись циклы ионного травления (Ar^+ , 600 эВ, 20 мин.) и нагрева до температуры 800 К. Напуск молекулярного кислорода проводился в специальном реакторе, позволяющем поддерживать давление в диапазоне от 10^{-6} Торр до 10^{-1} Торр.

Результаты

Адсорбция O_2 на поверхность Ag(111) при температурах реакции окисления этилена (410-490 К)

• *Разупорядоченная фаза*

Было установлено, что адсорбция молекулярного кислорода на поверхность Ag(111) приводит к формированию массива объектов, визуализирующихся в СТМ как черные точки (рис. 1). По мере повышения степени покрытия концентрация темных точек растет, достигая концентрации 0.1 МС (монослой) при насыщении.

При определенном состоянии иглы СТМ, мы смогли получить СТМ-изображения с атомным разрешением, на которых объекты на окисленной поверхности Ag(111) визуализируются как трилистники, а не черные точки (см. рис. 2а). Наличие атомного разрешения позволило поставить под сомнение интерпретацию черных точек как отдельных атомов кислорода, хемосорбированных на поверхности Ag(111) [7-8]. Важное заключение связано с положением центра трилистника. В соответствии с СТМ-изображением, показанным на рис. 2б, он точно соответствует положению атома в верхнем слое Ag(111). Следовательно, в рамках общепринятой ранее модели атом кислорода должен занимать положение над атомом серебра, подповерхностное положение типа тетра- или заполнять вакансию в верхнем слое подложки.

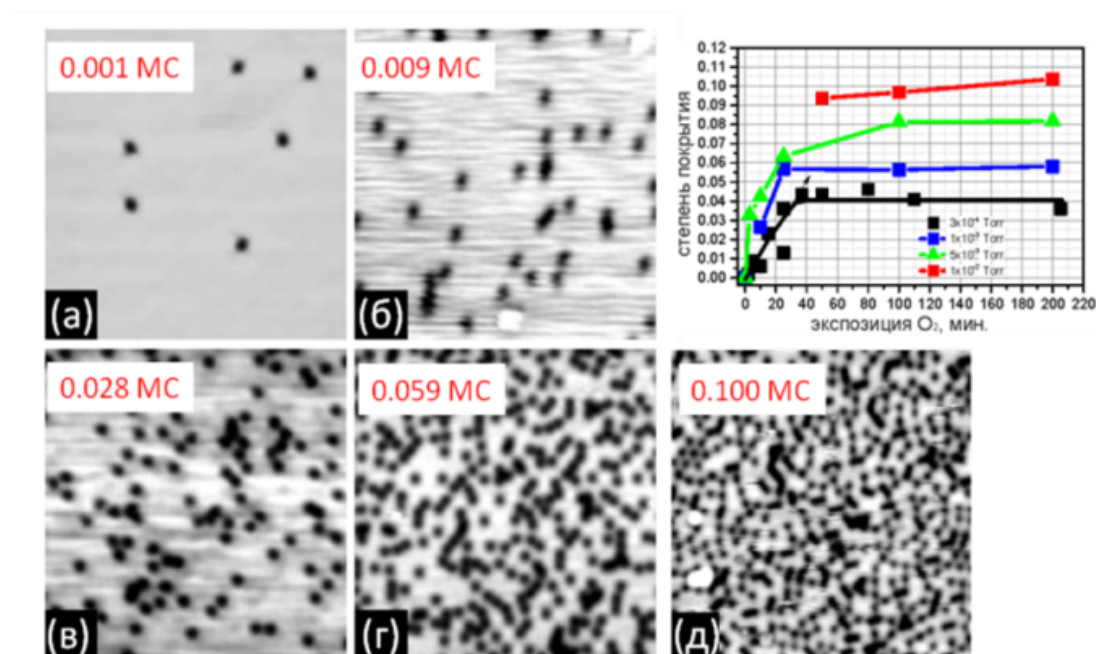


Рис. 1. СТМ-изображения ($187 \times 187 \text{ \AA}^2$, 77 K) поверхности Ag(111), окисленной при 430 K (давление кислорода 0.1 Торр), соответствующие различным степеням покрытия. В верхнем правом углу показаны адсорбционные кривые, полученные для различных значений парциального давления кислорода.

Согласно ТФП расчетам, конфигурация над атомом не соответствует локальному минимуму. После оптимизации координат, атом кислорода переходит в наиболее выгодное положение типа ГЦК (энергия адсорбции -0.67 эВ на атом). Подповерхностное положение тетра- и положение в вакансии также оказались менее выгодными, чем положение ГЦК. Теоретические СТМ-изображения, построенные для обоих случаев, не согласуются с экспериментом, так как они содержат единичные либо яркое, либо темное пятно. Кроме того, наличие двух типов трилистников с различной ориентацией не может быть объяснено в рамках модели, подразумевающей наличие единственного атома кислорода в объекте.

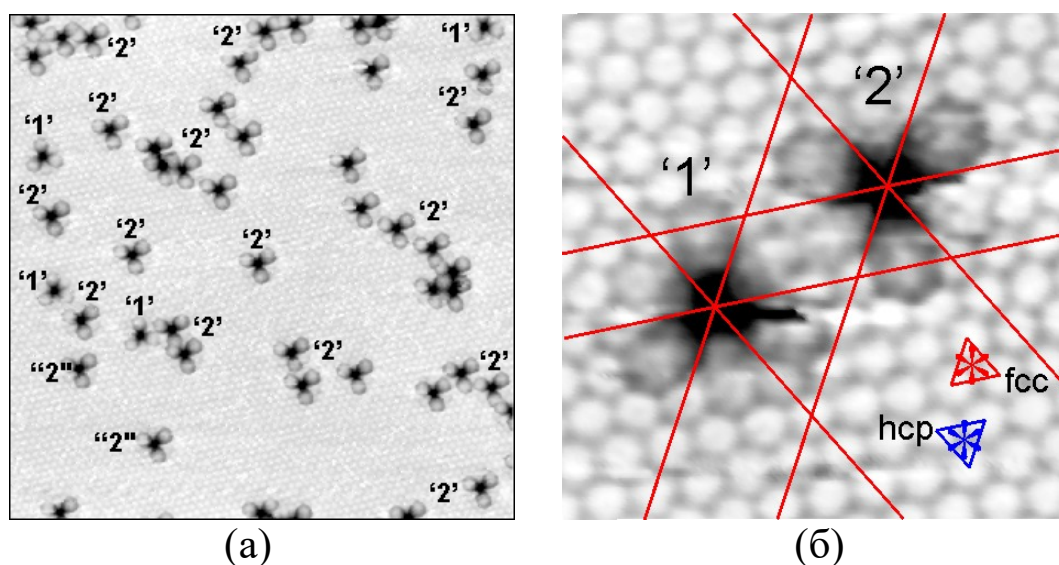


Рис.2. Адсорбция кислорода на поверхность Ag(111) при 430 K (атомное разрешение).

Для идентификации полученных объектов мы провели комплексное моделирование структур с использованием квантово-химических расчетов методом

функционала плотности. Было установлено, что наиболее выгодные конфигурации содержат шесть атомов кислорода вокруг вакансии в верхнем слое Ag(111) (рис. 3). Наиболее выгодная конфигурация (модель ГПУ-окта) содержит вакансию в слое серебра, а также три атома кислорода в ГПУ положениях и три атома кислорода в приповерхностной окта позиции. Полное покрытие атомами кислорода, таким образом, оказывается в 6 раз больше, чем в предыдущих моделях, и составляет в насыщении 0.6 МС.

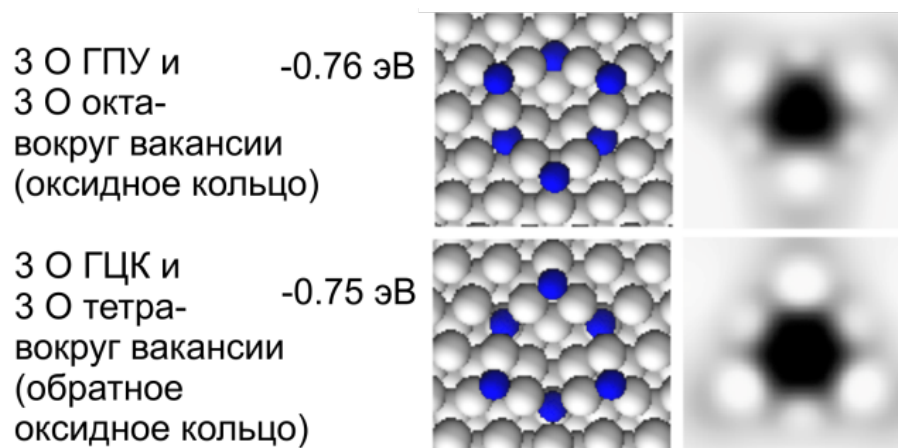


Рис. 3. Результаты ТФП-моделирования «трилистников», наблюдаемых на окисленной поверхности Ag(111). Показаны две оптимальные структуры и их теоретические СТМ-изображения.

Обнаруженная нами структура может быть интерпретирована как локальный поверхностный оксид [9]. Дополнительными аргументами в пользу такой интерпретации свидетельствует тот факт, что колебательные моды, вычисленные для конфигурации ГПУ-окта (55 мэВ и 58-61 мэВ), сравнимы с характерными колебаниями в оксиде AgO: 53 мэВ, 58 мэВ и 61 мэВ. А колебательные моды, вычисленные для конфигурации ГЦК-тетра (49-54 мэВ, 59-61 мэВ, 66-67 мэВ) сравнимы с характерными колебаниями в оксиде Ag₂O: 53 мэВ, 61 мэВ, 66-67 мэВ.

• Фаза (4×4)

Дальнейшее увеличение степени покрытия кислородом приводит к реконструкции поверхности типа (4×4). Однако, как было показано в наших экспериментах, формирование реконструкции имеет барьер по давлению. В частности, установлено, что в случае адсорбции при 423 К формирование фазы (4×4) становится возможным только при давлениях кислорода выше, чем 5×10^{-2} Торр. Кроме того, оказалось, что именно при условиях (423 К и 5×10^{-2} Торр) происходит наиболее оптимальный рост фазы (4×4), приводящий к 100 % покрытию. Увеличение давления кислорода приводит к тому, что структура (4×4) становится дефектной и часто сосуществует с областями, содержащими темные точки.

На рис. 4 показана серия СТМ-изображений после адсорбции O₂ при 423 К и давлении 5×10^{-2} Торр. После 25 мин. экспозиции O₂ на поверхности начинают появляться светлые объекты высотой около 1 Å и размером 3-8 Å. Края ступеней фасетируются, приобретая треугольную форму. Вблизи ступеней светлые объекты группируются в упорядоченные линейные структуры (детали см. на рис. 4а). При данной экспозиции наблюдаются лишь единичные зародыши фазы (4×4). Увеличение экспозиции молекулярного кислорода приводит к росту на краях ступеней треугольных областей с реконструкцией 4×4, которая после экспозиции 200 мин. покрывает всю поверхность Ag(111) (см. рис. 4б и 4в).

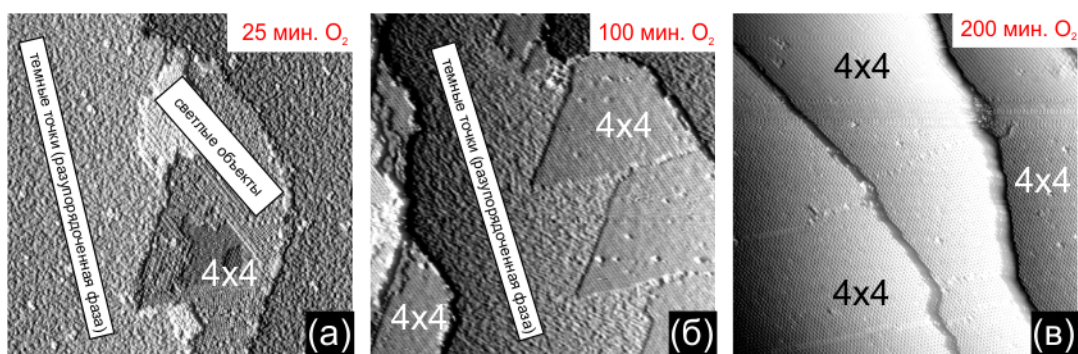


Рис.4. СТМ изображения ($1060 \times 1060 \text{ \AA}^2$, 77 К), полученные после адсорбции молекулярного кислорода на поверхность Ag(111) при 423 К и давлении 5×10^{-2} Торр. (а) время экспозиции 25 мин.; (б) 100 мин.; (в) 200 мин.

На рис. 5 представлена серия СТМ-изображений одного и того же участка окисленной поверхности Ag(111) со структурой (4×4), полученная для различных напряжений между иглой и образцом. При низких напряжениях (<1 В), структура (4×4) выглядит как структура типа «пчелиных сот», в полном соответствии с опубликованными ранее данными. Однако при увеличении напряжения до +2.5 В на СТМ-изображении появляется дополнительный контраст: часть колец становятся более светлыми, чем другие. При напряжении $U_s = +3.6$ В на месте светлых колец появляются яркие объекты высотой $\approx 1 \text{ \AA}$. Отметим также, что незатронутые кольца сохраняют углубление в центре, как и в случае низких напряжений. Резкий контраст на СТМ-изображениях сохраняется до напряжений +7 В. Таким образом, для структуры Ag(111)-p(4×4)-O впервые обнаружен сильный электронный эффект, который позволил нам говорить о сильной неоднородности структуры.

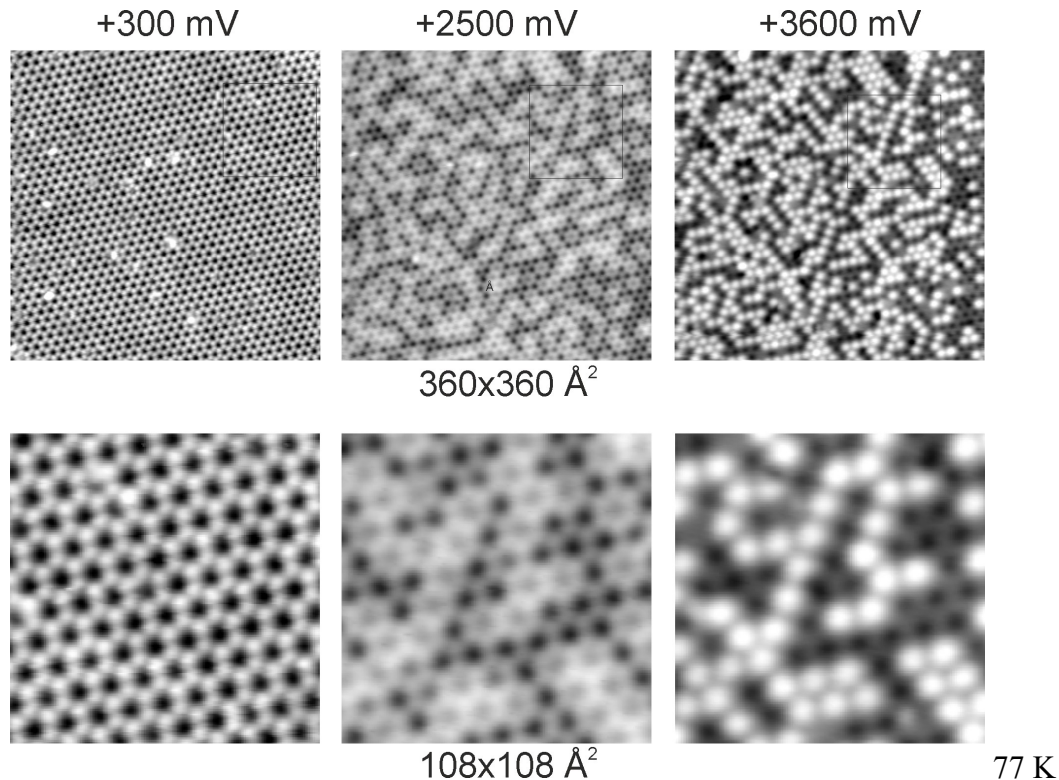


Рис. 5. СТМ изображения структуры одного и того же участка поверхности со структурой Ag(111)-p(4×4)-O, записанные для различных напряжений между иглой и образцом. Видно, что система не является однородной.

Следует отметить, что измерения, проведенные при последовательной адсорбции молекулярного кислорода и его частичной десорбции, показали, что чем больше степень покрытия поверхности фазой (4×4), тем больше «заполнение» центров колец яркими объектами. На рис. 6а показаны островки с фазой (4×4), сформированные на начальной стадии адсорбции. Видно, что центральная часть большого островка свободна от ярких объектов. В насыщении кислородного покрытия, практически все кольца (4×4) оказываются заполненными (рис. 6б).

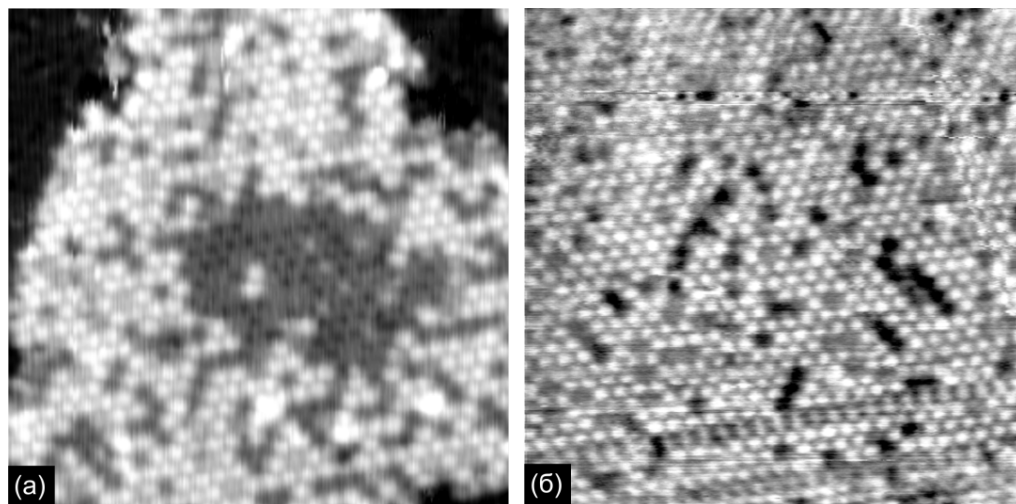


Рис. 6. STM изображение фазы Ag(111)-p(4×4)-O ($U_s=+3.6$ В). (а) начальная стадия адсорбции – отдельные островки; (б) сплошной слой фазы 4×4.

Расщепление структуры (4×4) на две фазы свидетельствует о том, что простая модель Ag_6 не описывает все многообразие экспериментальных данных. Для расшифровки структуры фазы (4×4) была проведена функционализация иглы атомами хлора, в результате которой резко возросло разрешение. На рис. 7 представлены новые STM-изображения, которые позволяют говорить о процессе формирования структуры (4×4). Видно, что фаза (4×4) действительно не является однородной: она состоит из колец разной структуры. Существуют большие незаполненные кольца («1»), сформированные характерными лепестками, а также малые кольца («2»). Удалось установить, взаимосвязь между типом колец и спектроскопической зависимостью STM изображений, представленной на рис. 5. В частности, показано, что центр больших колец остается темным при напряжениях на образце +3.6 В, в то время как в центрах малых колец появляется яркое пятно.

На рис. 8а показана модель, соответствующая большим кольцам. Подобная структура соответствует степени покрытия 0.313 монослоя и была предсказана в работе Шеффлера и др. [2]. Теоретическое STM-изображение такой структуры содержит характерные лепестки, формирующие кольцо типа «1» на рис. 7. Увеличение степени покрытия кислородом, по-видимому, приводит к уплотнению структуры за счет добавления малых колец в центр больших (см. рис. 8а и 8б). Если процесс заполнения больших колец продолжить, то формируется структура, показанная на рис. 8в, в которой фактически формируются треугольники из 6 атомов серебра (Ag_6). После полного уплотнения колец – система переходит в структуру, описываемую моделью реконструкции Ag_6 [10-11]. Однако в отличие от оригинальной модели Ag_6 , в рамках нашей модели в центре каждого треугольника присутствует дополнительный атом кислорода. Наличие этого атома кислорода на треугольнике было доказано нами в ходе исследования коадсорбции кислорода и хлора на грани Ag(111) [12].

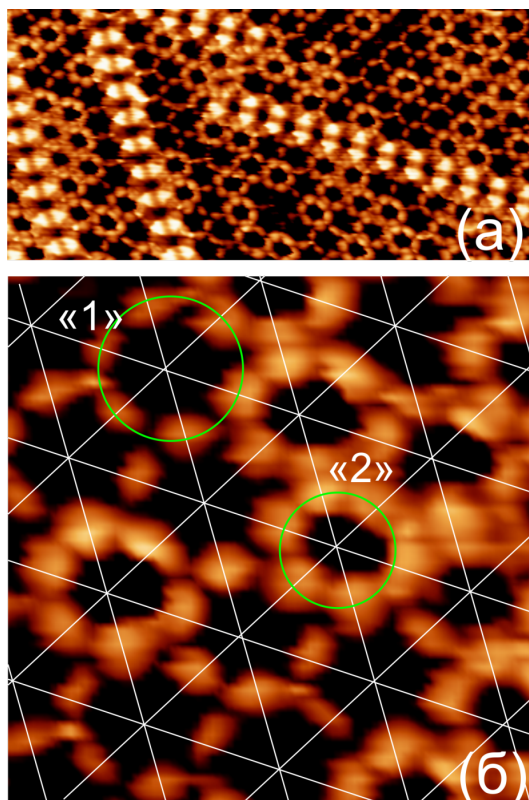


Рис. 7. (а) СТМ-изображение поверхности $\text{Ag}(111)\text{-p}(4\times 4)\text{-O}$, полученное после функционализации иглы атомами хлора. (б) Фрагмент кадра из (а), на котором показаны большие «1» и малые «2» кольца.

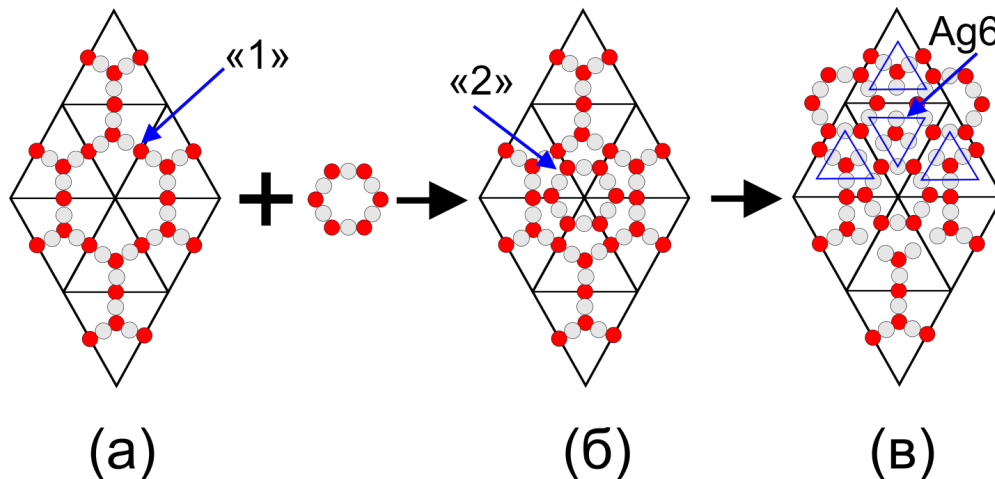


Рис. 8. (а) Структурная модель колец фазы (4×4) , формирующихся на начальной стадии роста; (б) внедрение дополнительного оксидного кольца в центр большого кольца; (в) формирование структуры, содержащей треугольники Ag_6 . Атомы серебра показаны серыми кругами, а кислорода – красными. Черные ромбы соответствуют элементарной ячейке 4×4 .

Таким образом, нами показано, что на начальной стадии формирования фазы (4×4) на поверхности $\text{Ag}(111)$ ее структура не является однородной. Нами изучен процесс уплотнения больших оксидных колец и перехода в структуру, близкую к описываемой моделью Ag_6 . Наблюдение постепенного уплотнения оксидных колец позволяет заключить, что фаза (4×4) является сложным поверхностным оксидом, состоящим из замкнутых цепочек –Ag–O–Ag–O– , а не является простой реконструкционной структурой.

Адсорбция O_2 на поверхность $Ag(111)$ при комнатной температуре (300 K)

На рис. 9а и 10а показаны СТМ-изображения окисленной поверхности $Ag(111)$, полученные после адсорбции молекулярного кислорода ($p=5 \times 10^{-2}$ Торр $\times$ 200 мин.) при температуре 300 K. Видно, что структура состоит из отдельных неупорядоченных светлых объектов, разделенных расстоянием 6–8 Å.

СТМ-изображение, показанное на рис. 9б, соответствует поверхности из рис. 9а, нагретой до температуры 430 K. Видно, что система претерпела некоторые изменения: она стала более рыхлой, кроме того появилась линейная упорядоченная структура. Следует отметить, что измененная структура состоит приблизительно из таких же объектов, как и до прогрева. Нагрев до более высокой температуры приводит к последовательному появлению двух упорядоченных структур: линейной ($8 \times 2\sqrt{3}$) и гексагональной (3×3) [см. рис. 9в, 9г, 10б и 10в]. Структура (3×3) является самой стабильной и не исчезает при прогреве до 523 K.

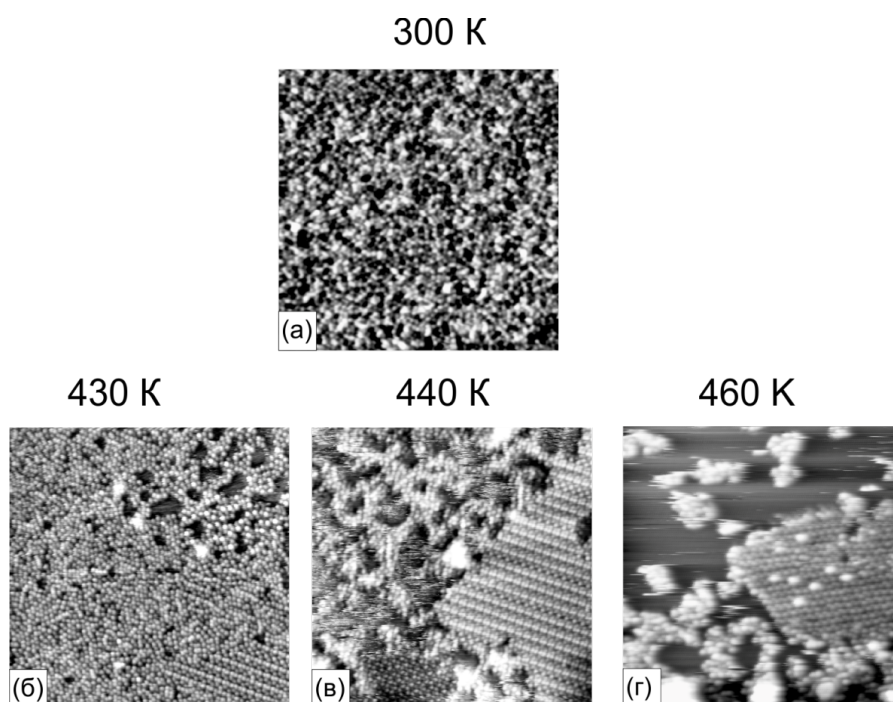


Рис. 9. (а) СТМ-изображение ($300 \times 300 \text{ Å}^2$), полученное после адсорбции O_2 на поверхность $Ag(111)$ при температуре 300 K. (б-г) СТМ-изображения ($300 \times 300 \text{ Å}^2$) системы из (а) после последовательного нагрева до 430 K, 440 K, 460 K.

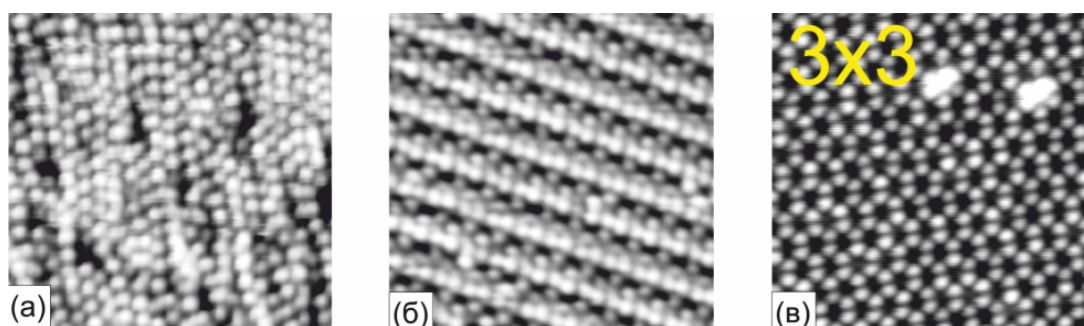


Рис.10. Детальные СТМ-изображения ($101 \times 101 \text{ Å}^2$) поверхностных структур на грани $Ag(111)$. (а) непосредственно после адсорбции молекулярного кислорода; (б) линейная ($8 \times 2\sqrt{3}$) и (в) гексагональная (3×3) структуры, полученные в результате прогрева.

В нашей работе методом электронной Оже-спектроскопии были получены дополнительные данные, позволяющие приписать наблюдаемое покрытие формированию карбонатов. Действительно, на рис. 11а показаны Оже-спектры, соответствующие энергетическому диапазону 220-310 эВ. Для чистой серебряной поверхности этот интервал содержит две линии при 260-265 эВ и 303 эВ, связанные с переходами Ag MNN. Спектр чистой поверхности Ag (111) показан зеленым цветом. Адсорбция кислорода при 300 К приводит к модификации тонкой структуры линии при 260-265 эВ: левый минимум движется вверх, а правый минимум движется вниз (см. спектр сверху). Следует отметить, что интенсивность других линий серебра при 303 эВ и 355 эВ (основная линия Ag) снижается, в то время как форма их линий остается неизменной. Мы не можем объяснить изменение Оже-спектров появлением нового химического состояния серебра, поскольку в этом случае должны быть затронуты все Оже-линии. Мы предполагаем, что наблюдаемое изменение в Оже-спектре можно отнести к появлению на поверхности атомов нового типа, характеризующихся определенной линией. Чтобы извлечь новую линию из спектра, мы нормализовали оба спектра линией при 303 эВ и затем вычли один спектр из другого. В результате, мы получили отдельную линию при ≈ 365 эВ.

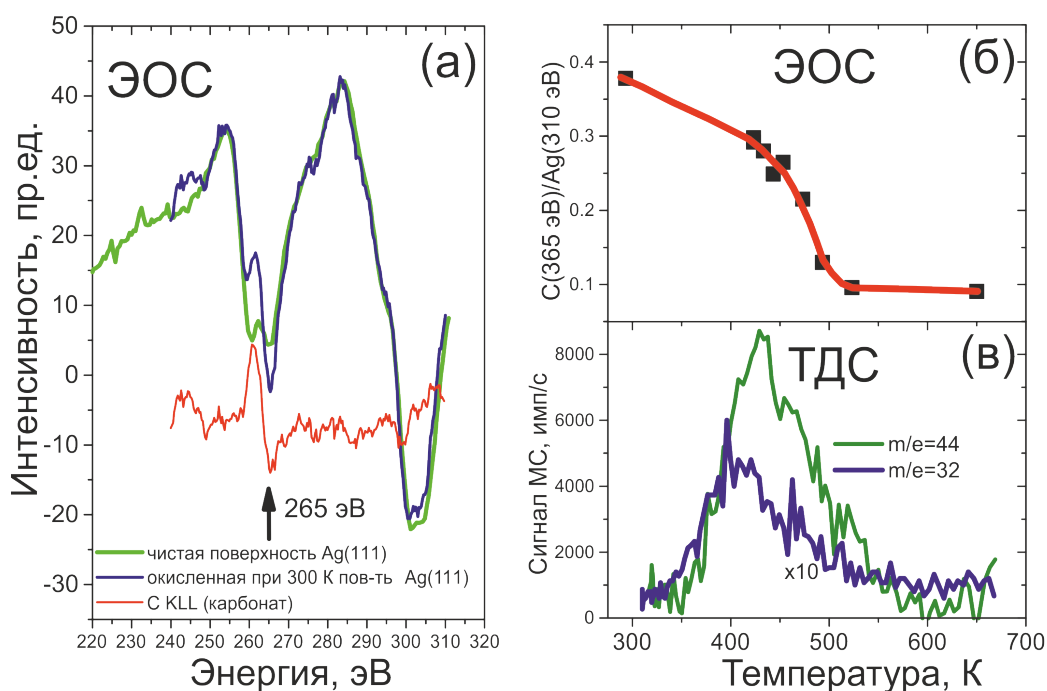


Рис. 11. (а) Электронные Оже-спектры, полученные в процессе окисления Ag(111) при 300 К. (б) Зависимость интенсивности линии 265 эВ от температуры при отжиге поверхности Ag(111). (в) Спектры термодесорбции, указывающие на то, что продуктом десорбции в диапазоне 350-600 К является CO_2 .

Анализ всего энергетического диапазона (10-1000 эВ) показывает, что в спектре не появляется никаких дополнительных линий. В этой связи, мы предлагаем связать линию при 265 эВ с переходом KLL углерода в карбонатной фазе серебра. Данное утверждение подтверждается данными, полученными для карбоната лития, в котором положение углеродной линии оказалось равным 263 эВ, а не 272 эВ [13].

Заключение

Таким образом, нами установлено, что при адсорбции молекулярного кислорода на поверхности Ag(111) при комнатной температуре и давлении в диапазоне 10^{-2} – 10^{-1} Торр

происходит преимущественный рост плохо упорядоченной фазы карбоната серебра. Нагрев карбонатной фазы приводит к упорядочению и структурным фазовым переходам. Высокотемпературная карбонатная фаза (3×3) десорбируется с поверхности только после нагрева до 573 K, т.е. является стабильной при температурах значительно превышающих 150°C (423 K) [рис. 11б и 11в]. Формирования монослоя адсорбированного кислорода при таких условиях адсорбции не происходит.

1. G. Rovida, F. Pratesi, M. Maglietta, E. Ferroni, *Surf. Sci.* **43**, 230 (1974).
2. A. Michaelides, K. Reuter, M. Scheffler, *J. Vac. Sci. Technol. A* **23**, 1487 (2005).
3. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B.* **47**, 558 (1993).
4. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B.* **49**, 14251 (1994).
5. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).
6. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B.* **54**, 11169 (1996).
7. C.I. Carlisle, T. Fujimoto, W.S. Sim, D.A. King, *Surf. Sci.* **470**, 15 (2000).
8. A. Michaelides, M.-L. Bocquet, P. Sautet, A. Alavia, D.A. King, *Chem. Phys. Lett.* **367**, 344 (2003).
9. B. V. Andryushechkin, V. M. Shevlyuga, T. V. Pavlova, G. M. Zhidomirov, and K. N. Eltsov, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 056101 (2016).
10. J. Schnadt, A. Michaelides, J. Knudsen, R.T. Vang, K. Reuter, E. Lægsgaard, M. Scheffler, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 146101 (2006).
11. M. Schmid, A. Reicho, A. Stierle, I. Costina, J. Klikovits, P. Kostelnik, O. Dubay, G. Kresse, J. Gustafson, E. Lundgren, J.N. Andersen, H. Dosch, and P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 146102 (2006).
12. B.V. Andryushechkin, V.M. Shevlyuga, T.V. Pavlova, G.M. Zhidomirov, and K.N. Eltsov, *J. Phys. Chem. C* **122**, 28862 (2018).
13. A. Christie, *Appl. Surf. Sci.* **10**, 571 (1982).

Пространственно-неоднородные квантово-размерные состояния в тонких Pb пленках

А.В. Путилов¹, С.С. Уставщиков^{1,2}, С.И. Божко³ и А.Ю. Аладышкин^{1,2}

¹ Институт физики микроструктур РАН, 603087, Нижний Новгород, ул. Академическая, д.7.

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д.23.

³ Институт физики твердого тела РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2.

Методами низкотемпературной сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии исследована пространственная зависимость дифференциальной проводимости ультратонких Pb плёнок, осажденных на поверхность Si(111)7×7. Для Pb плёнок характерно наличие квантово-размерных состояний электронов проводимости и, соответственно, максимумов дифференциальной туннельной проводимости, при этом их энергия определяется в основном локальной толщиной Pb слоя. Для достаточно толстых Pb плёнок обнаружены крупномасштабные неоднородности туннельной проводимости, проявляющиеся в плавном сдвиге уровней размерного квантования на величину порядка 50 meV на пространственных масштабах порядка 100 nm. Мы полагаем, что такие неоднородности туннельной проводимости и, соответственно, плотности состояний в плёнках Pb могут быть связаны с наличием внутренних дефектов кристаллической структуры. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 19-02-00528, СТМ-СТС измерения) и в рамках государственного задания ИФМ РАН и ИФТТ РАН на 2019 год (интерпретация результатов).

Nonuniform quantum-size states in thin Pb films

A.V. Putilov¹, S.S. Ustavshchikov^{1,2}, S.I. Bozhko³ and A.Yu. Aladyshkin^{1,2}

¹ Institute for Physics of Microstructures RAS, 603087, Nizhny Novgorod, Academicheskaya str., 7.

² N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 603950, Nizhny Novgorod, Gagarin avenue, 23.

³ Institute for Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region., Ac. Ossipyan str., 2.

The dependence of differential tunneling conductivity on the lateral coordinates for thin Pb films deposited on a reconstructed Si(111)7×7 surface is studied by means of low-temperature scanning tunneling microscopy and spectroscopy. The formation of quantum-size states for electrons and, correspondingly, the appearance of maxima of differential tunneling conductivity are typical for thin Pb films. The energy of quantum-size states is determined mainly by local thickness of the Pb film. We observe large-scale inhomogeneities of tunneling conductivity for relatively thick Pb films, what reveal itself as monotonous shift of quantum-size levels at about 50 meV at distances of the order of 100 nm. We think that such spatial variations of tunneling conductivity and, correspondingly, local density of states in Pb films can be related with internal defects of crystalline structure. The work is supported by the Russian Fund for Basic Research (project 19-02-00528, STM-STs measurements) and within state assignments for IPM RAS and ISSP RAS in 2019 (interpretation of results).

DOI: 10.26201/ISSP2019.45.557/SPMAPPL.4

Введение

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию особенностей электронных свойств тонких пленок Pb с помощью низкотемпературной сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС) [1, 2]. Мы предлагаем простой способ визуализации областей с явными и скрытыми дефектами, основанный на синхронном измерении топографии и дифференциальной туннельной проводимости, непосредственно в процессе сканирования. Это позволяет устанавливать корреляцию между локальными электронными свойствами и положением структурных дефектов. Мы полагаем, что обнаруженные нами крупномасштабные неоднородности дифференциальной проводимости на террасах с номинально постоянной высотой могут быть связаны с наличием неоднородностей кристаллической структуры и свидетельствовать, например, о локальных электрических и/или механических напряжениях.

Экспериментальная процедура

Исследования электрофизических свойств Pb наноструктур были проведены на установке UHV LT SPM Omicron Nanotechnology. Термическое осаждение Pb на реконструированную поверхность Si(111)7×7 осуществлялось при комнатной температуре и давлении 3×10^{-10} мбар со скоростью порядка 0.5 нм/мин. Время напыления варьировалось от 5 до 40 мин. Рельеф Pb островков был исследован методом СТМ при температуре 78 К в режиме удержания туннельного тока I при постоянном потенциале U образца относительно зонда туннельного микроскопа. Электронные свойства Pb островков были исследованы методом точечной туннельной спектроскопии, заключавшемся в измерении серии характеристик $I(U)$ и $G(U)$ при фиксированном положении иглы, где $G = dI/dU$ – дифференциальная туннельная проводимость контакта «игла–образец». Методом сканирующей модуляционной туннельной спектроскопии были получены карты локальной дифференциальной проводимости. Для этого с помощью синхронного детектора мы выделяли переменную составляющую туннельного тока, которая появлялась при подаче на образец переменного потенциала $U = U_0 + U_1 \cos(2\pi f_0 t)$, где $f_0 = 7285$ Гц и $U_1 \ll U_0$. Заметим, что амплитуда осцилляций тока на частоте модуляции f_0 пропорциональна дифференциальной проводимости $G(U_0)$. Такая методика [1] позволяет получать топографические изображения в режиме удержания среднего тока I_0 и пространственные зависимости G от латеральных координат x и y при заданном значении U_0 .

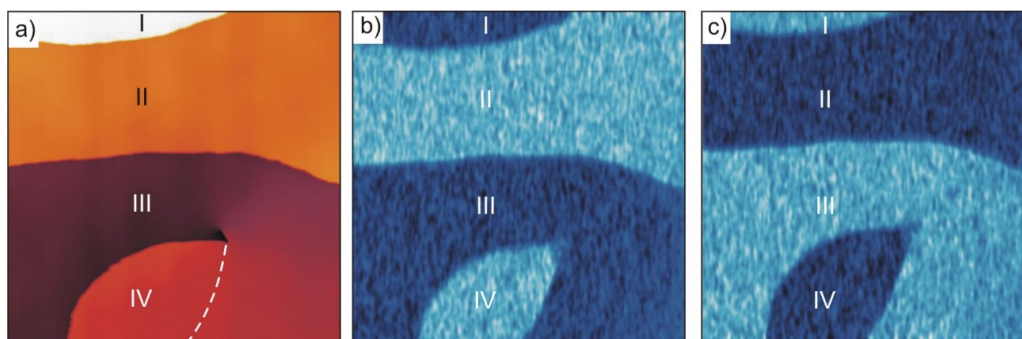


Рис. 1. (а) СТМ-изображение поверхности Pb островка (175×175 нм², $U_0 = 500$ мВ, $I_0 = 400$ пА), пунктирной линией показана проекция линии дислокационной петли на поверхность образца. (b,c) Карты дифференциальной туннельной проводимости $G(x, y, U_0)$ для участка поверхности, изображенного на (а), полученные при $U_0 = 500$ мВ (b) и $U_0 = 600$ мВ (c); $U_1 = 40$ мВ. Светлые (темные) области соответствуют большей (меньшей) туннельной проводимости.

Результаты и обсуждение

На рис. 1а показано топографическое изображение участка поверхности и карты проводимости $G(x,y,U_0)$ для двух разных энергий, снятые одновременно с топографическим изображением на прямом и обратном ходе (рис. 1b и 1c, соответственно). Локальная толщина пленки в области I превышает толщину в областях II и III на один и два монослоя, соответственно. Как следствие, при разных энергиях туннельная проводимость в областях I и III имеет практически одинаковую величину, которая сильно отличается от проводимости в области II. Отметим, что непрерывное изменение высоты пленки вблизи центра винтовой дислокации не приводит к плавному изменению туннельной проводимости. Напротив, проводимость меняется скачком при пересечении невидимой на топографическом изображении линии, которая соответствует скрытой части дислокационной петли внутри Pb пленки (пунктирная линия на рис. 1а). Очевидно, что вблизи пунктирной линии изменение числа монослоев происходит при неизменной толщине, поэтому при пересечении этой линии концентрация электронов n должна измениться скачком. Простые оценки показывают, что в модели свободных электронов дно зоны проводимости в области IV должно понизиться на величину порядка $\delta E_0 \approx 90$ мэВ для обеспечения постоянства уровня Ферми. Поскольку δE_0 близка к половине ΔE , переход через невидимую часть дислокационной петли должен привести к резкому изменению контраста на картах туннельной проводимости.

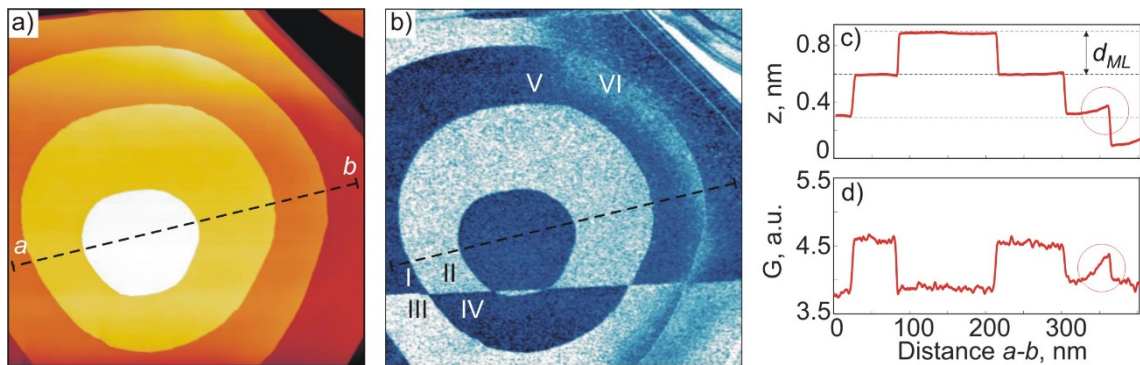


Рис. 2. (а) СТМ-изображение поверхности Pb островка (460×460 нм², $U_0=800$ мВ, $I_0=400$ пА). (б) Карта дифференциальной проводимости $G(x,y,U_0)$ того же участка поверхности; $U_0=800$ мВ, $U_1=40$ мВ. (с, d) Профили топографического изображения и дифференциальной проводимости вдоль пунктирной линии а–b, пунктирные линии соответствуют уровням Pb террас.

На рис. 2 показаны топографическое изображение и карты дифференциальной проводимости для Pb островка, у которого террасы монокристаллической высоты имеют форму концентрических окружностей. Отметим, что проводимость в областях I и IV близка к максимальной проводимости, а проводимость в областях II и III близка к минимальной проводимости. Это позволяет сделать вывод о наличии невидимой ступени монокристаллической высоты в подложке, которая обеспечивает резкое изменение величины проводимости в пределах одной Pb террасы (переходы I–III и II–IV на рис. 2b). Кроме того, были обнаружены террасы с плавным изменением проводимости на фиксированной энергии (например, переходы V–VI на рис. 2b или I–II и III–IV на рис. 3b). На рис. 2c и 2d показаны поперечные сечения топографического изображения и карты туннельной проводимости вдоль оси $a-b$, близкой к направлению быстрого сканирования. Легко видеть, что плавному изменению проводимости, отмеченному кружком на рис. 2d, соответствует плавное изменение высоты террасы на величину порядка $0.2d_{ML}$ на топографическом изображении, отмеченном кружком на рис. 2c. Мы

полагаем, что наблюдаемый эффект связан с наличием внутренних напряжений в Рb пленке, которые изменяют и фактическую высоту террасы, и положение дна зоны проводимости. Напротив, сечение карты туннельной проводимости вдоль оси, близкой к направлению медленного сканирования, представляет собой функцию, принимающую два предельных значения [2]. Следовательно, локальная толщина Рb пленки вдоль этой линии должна изменяться квантованно, а сложная форма зависимости сигнала обратной связи вдоль той же линии является артефактом вследствие неидеальности пьезосканера и процедуры компенсации глобального наклона образца.

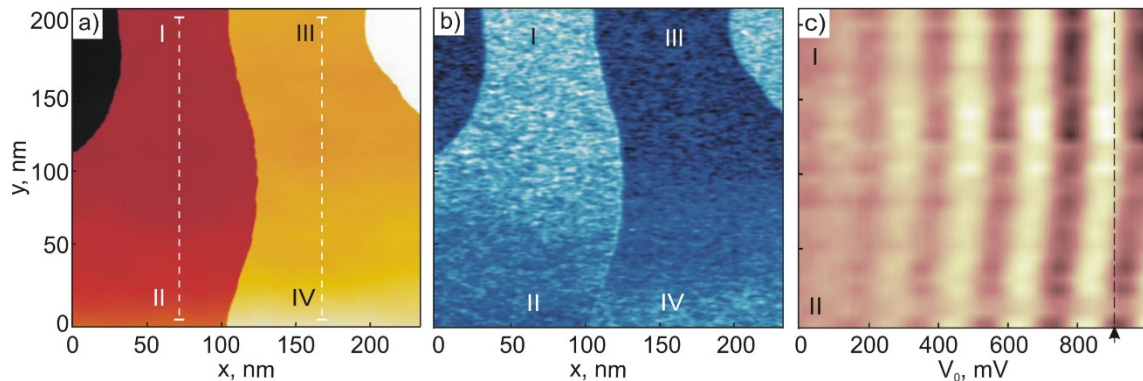


Рис. 3. (а) СТМ-изображение поверхности Рb островка ($230 \times 210 \text{ нм}^2$, $U_0=900 \text{ мВ}$, $I_0=200 \text{ пА}$). (b) Карта дифференциальной проводимости $G(x,y)$ того же участка при $U_0=900 \text{ мВ}$, $U_t=40 \text{ мВ}$. (с) Разность локальной проводимости $G(x,y,U_0)$ и нерезонансного фона $B(U_0)$ как функция смещения U_0 и координаты y вдоль линий I–II. Яркость цвета пропорциональна величине $G(U_0)-B(U_0)$. Вертикальная пунктирная линия соответствует значению U_0 , при котором была получена карта (а).

Для исследования особенностей дифференциальной проводимости участков Рb пленок с плавными крупномасштабными неоднородностями в зависимости от координат и энергии был исследован участок поверхности островка высотой порядка 60 монослоев с тремя ступенями моноатомной высоты. Топографическое изображение показано на рис. 3а. Карта туннельной проводимости (рис. 3b) свидетельствует о наличии резких границ, например, при переходе из области I в область III, высоты которых отличается на один монослой. Однако при перемещении иглы из области I в область II (или из области III в область IV) происходит плавное изменение туннельной проводимости: при переходе I–II проводимость для $U_0 = 900 \text{ мВ}$ уменьшается, при переходе III–IV – увеличивается (рис. 3b и 3c). В этой области была проведена серия измерений локальных вольт-амперных характеристик и спектров дифференциальной туннельной проводимости на сетке 32×32 . Для анализа зависимости положения и высоты резонансных пиков от энергии и координаты из дифференциальной проводимости был исключен нерезонансный фон $B(U_0)$ [2]. Результаты измерений свидетельствуют, что при движении вдоль оси y происходит плавное смещение уровней размерного квантования к более высоким энергиям на величину порядка 50 мВ (рис. 3с). Например, при движении по линии I–II на энергии 900 мВ происходит плавный переход от локального максимума на зависимости $G(U_0)$ к локальному минимуму, что соответствует уменьшению туннельной проводимости. Монотонное изменение высоты террас сопровождается изменением электронных свойств образца и проявляется в виде систематического смещения уровней размерного квантования в интервале значений от $y=0$ до $y=100 \text{ нм}$. Заметим, что наблюдаемая величина сдвига уровней близка к оценке смещения дна зоны проводимости δE_0 , вызванного изменением электронной плотности.

Очевидно, что к плавному смещению уровней размерного квантования могут приводить, во-первых, монотонное изменение толщины Pb слоя $d(x,y)$, во-вторых, изменение энергии дна зоны проводимости $E_0(x,y)$ и, в-третьих, изменение граничных условий на интерфейсе «металл–подложка». Мы предполагаем, что механические напряжения кристаллической структуры, которые возникают в процессе роста Pb структур и могут приводить как к изменению энергии E_0 , так и к изменению высоты террас, являются наиболее вероятной причиной возникновения областей с плавной неоднородностью туннельной проводимости.

Заключение

Мы показали, что изменение локальной толщины Pb пленки на один монослой из-за наличия ступеней моноатомной высоты на нижнем или верхнем интерфейсах приводит к резким пространственным изменениям (с типичным масштабом порядка нескольких нанометров) средней дифференциальной туннельной проводимости на заданной энергии. Были обнаружены крупномасштабные вариации дифференциальной туннельной проводимости в пределах одной террасы Pb островка, проявляющиеся в плавном изменении энергии уровней размерного квантования на величину порядка 50 мэВ на пространственных масштабах порядка 100 нм. Возможной причиной крупномасштабных неоднородностей электронных свойств могут служить пространственно-неоднородные внутренние напряжения тонких Pb пленок, которые могут приводить к неквантованным изменениям толщины Pb слоя, отличным от целого числа монослоев. Систематическое исследование зависимости дифференциальной проводимости от координат и энергии является удобным способом изучения внутренних дефектов Pb наноструктур.

Авторы признательны Д. Ю. Родичеву и А. Н. Чайке за плодотворные обсуждения. В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования “Физика и технология микро- и наноструктур” Института физики микроструктур РАН (ИФМ РАН). Работа выполнена при финансовой поддержке частично программы Президиума РАН 0035-2018-0019 (изготовление образцов) и частично РФФИ грант # 19-02-00528 (СТМ-СТС измерения), частично в рамках госзадания ИФМ РАН (интерпретация результатов) и частично в рамках госзадания Института физики твердого тела РАН на 2019 г. (интерпретация результатов).

1. С.С. Уставщиков, А.В. Путилов, А.Ю. Аладышкин, Письма в ЖЭТФ **106**, 476 (2017).
2. А.В. Путилов, С.С. Уставщиков, С.И. Божко и А.Ю. Аладышкин, Письма в ЖЭТФ **109**, 789 (2019).

Взаимодействие молекулярного йода с поверхностью никеля

Н.С. Комаров¹, Т.В. Павлова^{1,2}, Б.В. Андрияшечкин^{1,2}

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38

² Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва

В данной работе представлено детальное исследование на атомном уровне структурных фазовых переходов в двумерных слоях йода, адсорбированных на различные монокристаллические грани никеля. Установлено, что в зависимости от симметрии и температуры подложки атомный механизм фазовых переходов оказывается различным. Адсорбция йода на поверхность Ni(111) приводит на первом этапе к формированию соразмерной структуры $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, соответствующей степени покрытия $1/3$ МС (монослоя). Увеличение степени покрытия приводит к формированию отдельных петлевых доменных стенок и к их последующей конденсации в двумерный кристалл. В случае адсорбции йода на грань (110) на первом этапе формируется соразмерная структура $c(2\times 2)$, которая переходит в несоразмерную квазигексагональную фазу при увеличении степени покрытия за счет непрерывного сжатия вдоль направления $[110]$ с формированием доменных стенок. Наиболее сложная картина переходов наблюдалась для грани Ni(110), на которой на начальной стадии (степень покрытия $1/4$ МС) формируется соразмерная решетка $p(2\times 2)$. Увеличение степени покрытия происходит за счет серии структурных фазовых переходов, приводящих к формированию более плотной структуры $c(5\times 2)$ (степень покрытия 0.40 МС) на нереконструированной поверхности Ni(100). Дальнейшая адсорбция йода приводит к серии реконструкционных фазовых переходов, в ходе которых структура верхнего слоя подложки изменяется. В результате, насыщенный слой йода (степень покрытия 0.44 МС) оказывается адсорбированным на модифицированной поверхности никеля, содержащей специфические яркие полосы и сверхструктуры.

Interaction of molecular iodine with nickel surface

N.S. Komarov, T.V. Pavlova^{1,2}, B.V. Andryushechkin^{1,2}

¹ Prokhorov General Physics Institute of RAS, Vavilov str. 38, 119991 Moscow, Russia

² National Research University Higher School of Economics, Moscow

In this work, we present a detailed atomic-scale study of structural phase transitions in two-dimensional iodine layers adsorbed on three single-crystal nickel surfaces. Depending on the symmetry and temperature of the substrate, the atomic mechanism of phase transitions turns out to be different. At the first stage, the adsorption of iodine on the Ni(111) surface leads to the formation of a commensurate structure $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ corresponding to a coverage of $1/3$ ML (monolayer). An increase of the coverage leads to the formation of separate domain-wall loops and their subsequent condensation into a two-dimensional crystal. At the initial stage of iodine adsorption onto the (110) face, a commensurate $c(2\times 2)$ structure is formed, which transforms into the incommensurate quasi-hexagonal phase by continuous compression along the $[110]$ direction via domain-wall mechanism at further iodine dosing. The most complicated picture of transitions is realized for Ni(110), for which a commensurate phase $p(2\times 2)$ (coverage $1/4$ ML) is formed at the initial stage of adsorption. Further increase of coverage gives rise to a series of structural phase transitions leading to the formation of a more dense $c(5\times 2)$ structure (0.40 ML) on the unreconstructed Ni(100) surface. Further adsorption of iodine leads to a series of reconstruction phase transitions. As a result, a saturated iodine layer (coverage of 0.44 ML) is adsorbed on a modified nickel surface containing specific bright stripes and superstructures.

DOI: 10.26201/ISSP2019.45.557/SPMAPPL.5

Введение

Решетки из адсорбированных атомов на поверхности металлов являются одной из самых многочисленных групп двумерных кристаллов. В частности, галогены могут формировать на монокристаллических поверхностях большое количество двумерных фаз [1], атомная структура которых в общем случае определяется потенциальным рельефом и симметрией подложки, величиной взаимодействия между атомами адсорбата, температурой подложки [2, 3], а также электронной конфигурацией галогена [4]. В этой связи, слои адсорбированных галогенов на поверхности металлов можно рассматривать в качестве модельных, для изучения структурных фазовых переходов в двумерных системах. Помимо этого, изучение структуры монослоев на различных монокристаллических гранях металла имеет фундаментальный интерес с точки зрения роста двумерного слоя галогенида металла, поскольку структура монослоя в этом случае может быть определяющей.

Предметом исследования в данной работе являлось изучение взаимодействия молекулярного йода с монокристаллическими гранями никеля (111), (110) и (100), начиная от формирования первых упорядоченных структур йода до формирования тонкой пленки поверхностного йодида никеля.

Эксперимент

Все эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной установке с давлением остаточных газов не выше 1×10^{-10} Торр. В качестве образцов в работе использовались монокристаллы Ni(100), Ni(110) и Ni(111) (6×6 мм², Surface Preparation Laboratory). Для подготовки чистой и атомно-гладкой поверхности применялись циклы ионного травления (Ar^+ , 600 эВ, 20 мин.) и нагрева до температуры 800 К. Напуск молекулярного йода проводился через капилляр, расположенный на расстоянии 2-3 см от поверхности образца.

Основными методами исследования являлись сверхвысоковакуумная сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), дифракция медленных электронов, электронная Оже-спектроскопия в сочетании с моделированием атомной структуры поверхности в рамках теории функционала плотности (ТФП) с использованием программного пакета VASP [5-8]. СТМ-измерения проводились при комнатной температуре.

Результаты

Установлено, что адсорбция йода на монокристаллические грани никеля (111), (110) и (100), происходит в две стадии. На первой стадии происходит формирование монослоя (МС) йода, а на второй – образование двумерного йодида никеля.

Адсорбция йода на поверхность Ni(111) приводит на первом этапе к формированию соразмерной структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, соответствующей степени покрытия $1/3$ МС. ТФП расчеты показали, что атомы йода в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ занимают положения типа г.ц.к. между тремя атомами подложки. Увеличение степени покрытия в диапазоне $0.330 < \theta < 0.364$ МС приводило к изменению морфологии поверхности и формированию несоразмерной структуры (рис. 1а). Атомный механизм фазового перехода (соразмерная - несоразмерная фаза) заключается в формировании периодического массива сверхплотных линейных доменных стенок (областей в которых плотность атомов оказывается выше, чем в окружающих доменах $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$). На рис. 1б представлено СТМ-изображение, содержащее фрагмент максимально сжатой фазы со структурой $(11 \times \sqrt{3})R30^\circ$. Моделирование фазы $(11 \times \sqrt{3})R30^\circ$ подтвердило, что атомы в темных полосах занимают положение г.ц.к., а доменная стенка является суперпозицией областей атомов в мостиковом и г.п.у. положениях.

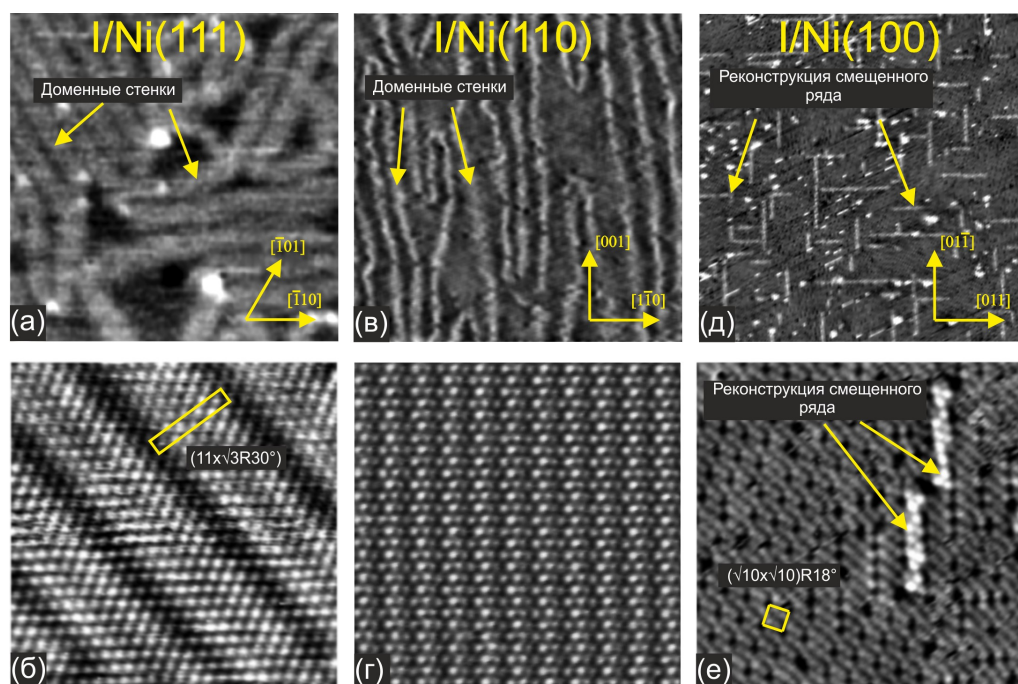


Рис 1. СТМ-изображения йодированной поверхности Ni(111), Ni(110) и Ni(100): (а, в, д) – панорамные кадры $500 \times 500 \text{ \AA}^2$, (б, г, д) – соответствующие кадры высокого разрешения $100 \times 100 \text{ \AA}^2$.

В случае адсорбции йода на грань Ni(110), структура $c(2 \times 2)$ ($\theta = 0.5 \text{ MC}$) являлась первой упорядоченной фазой, наблюдавшейся в СТМ. Согласно ТФП расчетам атом йода в решетке $c(2 \times 2)$ занимает положение в ямке между четырьмя атомами никеля. Дальнейшая адсорбция йода ($0.50 < \theta < 0.64 \text{ MC}$) приводит к фазовому переходу из соразмерной в частично-соразмерную фазу за счет непрерывного сжатия хемосорбированного слоя йода вдоль направления $[1\bar{1}0]$ с образованием плотных линейных доменных стенок (рис. 1в). СТМ-изображение максимально сжатой фазы со структурой $c(74 \times 2)$ представлено на рис. 1г. Установлено, что изменение в контрасте на СТМ-изображении, показанном на рис. 1г, связано с неэквивалентностью положения атома йода относительно слоя никеля.

Наиболее сложная картина фазовых переходов наблюдалась для грани Ni(100). Согласно СТМ данным, на первом этапе адсорбции при $\theta \approx 0.25\text{--}0.27 \text{ MC}$, происходит формирование соразмерной структуры $p(2 \times 2)$ в виде отдельных антифазных доменов размером $30\text{--}60 \text{ \AA}$. Вычисления, проведенные методом ТФП, показали, что полносимметричный центр между четырьмя атомами никеля является энергетически наиболее выгодным. Дальнейшее увеличение степени покрытия поверхности йодом, приводит к появлению зигзагообразных сверхплотных доменных стенок, разделяющих соседние антифазные домены $p(2 \times 2)$. Увеличение степени покрытия в диапазоне $0.26 < \theta < 0.44 \text{ MC}$ приводит к образованию ряда сосуществующих хемосорбированных фаз: $c(3 \times 2)$, $c(6 \times 2)$, $c(5 \times 2)$. Увеличение степени покрытия выше 0.44 MC приводит к серии реконструкционных фазовых переходов (рис. 1д), в ходе которых структура верхнего слоя подложки изменяется. На рис. 1е представлен СТМ-кадр, записанный с атомным разрешением, на котором видны области с реконструкцией $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$, а также с реконструкцией ‘смещенного ряда’. Используя ТФП-моделирование, мы расшифровали атомные структуры реконструкций и рассчитали теоретические СТМ-изображения, которые находятся в согласии с экспериментальными данными.

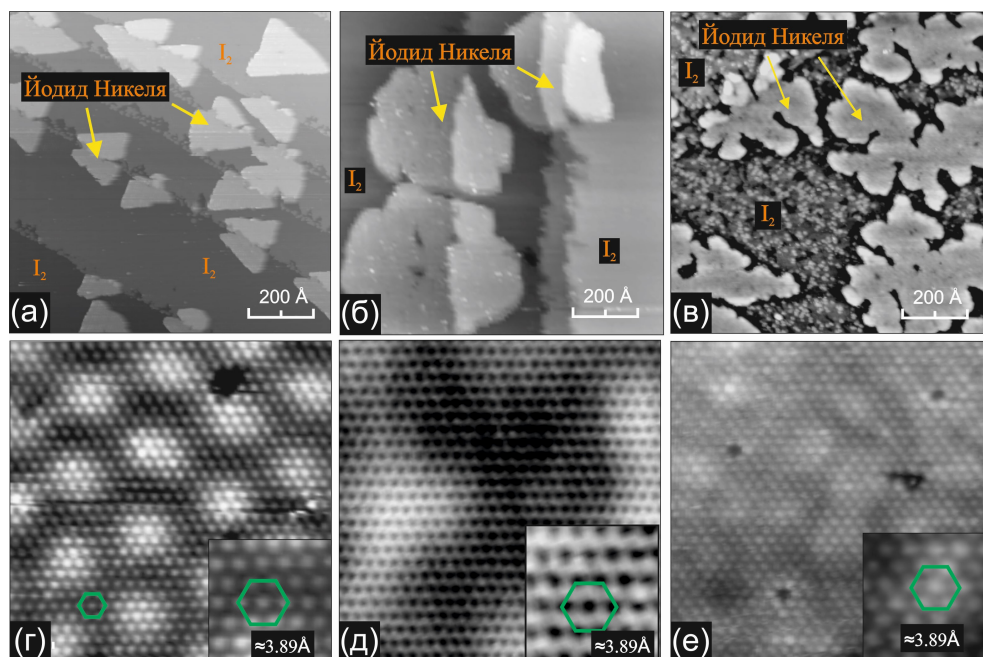


Рис 2. (а, б, в) СТМ-изображения ($1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$) йодированной поверхности Ni(111), Ni(110) и Ni(100), демонстрирующие появление островков йодида никеля. (г, д, е) СТМ-изображения ($100 \times 100 \text{ \AA}^2$), атомного разрешения, поверхности островков йодида никеля на различных монокристаллических гранях никеля: Ni(111) (г), Ni(110) (д) и Ni(100) (е).

Рост пленки йодида никеля (NiI_2) на второй стадии, происходит схожим образом на всех трех гранях никеля (рис.2а-в). При малой степени покрытия зародышеобразование двумерных островков NiI_2 происходит у естественных дефектов поверхности – краев атомных ступеней. Последующее увеличение степени покрытия приводит к росту островков NiI_2 , их агломерации и к формированию сплошной пленки йодида никеля. Объемный кристалл NiI_2 имеет структуру типа хлорида кадмия (CdCl_2) и состоит из последовательно чередующихся гексагональных слоев I–Ni–I. В нашем случае для всех граней никеля на поверхности формируется пленка йодида никеля, состоящая из одного трислоя I–Ni–I. В зависимости от грани никеля, на которой происходит рост, решетка йодида в плоскости, параллельной подложке, несколько искажена, являясь в общем случае квазигексагональной. При этом параметры решетки отличаются от соответствующих объемных значений не более чем на 1.5%.

Для системы I/Ni(111) анализ муаровой сверхструктуры, наблюдавшейся помимо атомной модуляции на поверхности островков йодида никеля, показал, что интерфейсный слой между слоем йодида никеля и подложкой отсутствует, что не является характерным для ранее изученных систем галоген/металл [4]. В то же время, для системы I/Ni(110) было установлено, что рост пленки йодида никеля происходит поверх смачивающего слоя, имеющего структуру насыщенного монослоя йода ($c(74 \times 2)$). В случае системы I/Ni(100), имеющиеся экспериментальные данные не позволяют сделать вывод о механизме роста пленки йодида никеля.

1. R. G. Jones, Prog. Surf. Sci. **27**, 25 (1988).
2. I. F. Lyuksyutov, A. G. Naumovets, and V. L. Pokrovsky, *Two-dimensional crystals*, Academic Press, Boston, (1992).
3. P. Bak, Rep. Prog. Phys. **45**, 587 (1982).

4. B.V. Andryushechkin, T. V. Pavlova, K.N. Eltsov, Surf. Sci. Rep. **73**, 83 (2018).
5. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B. **47**, 558 (1993).
6. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B. **49**, 14251 (1994).
7. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mat. Sci. **6**, 15 (1996).
8. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B. **54**, 11169 (1996).

Термопрограммируемый синтез монокристаллов азотированного графена на поверхности Ni(111)

С.Л. Коваленко¹, Т.В. Павлова^{1,3}, О.И. Канищева^{1,2}, К.Н.Ельцов^{1,3}

¹ИОФ РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38

²МФТИ, 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

³ Факультет физики НИУ ВШЭ, 105066, Москва, ул. Старая Басманная, д.21/4

Предложен и реализован термопрограммируемый синтез эпитаксиального монослойного графена, легированного азотом (N-графен). Процедура синтеза включает в себя: 1) насыщение приповерхностной области образца Ni(111) углеродом с сохранением чистоты самой поверхности; 2) адсорбцию ацетонитрила (C_2H_3N) при температуре от $-15^{\circ}C$ до $0^{\circ}C$ дозой около 2000 Ленгмюр; 3) быстрый (флэш) прогрев образца до $140^{\circ}C$; 4) отжиг образца при $400^{\circ}C$. Сравнение расчетов на основе теории функционала плотности и экспериментальных СТМ-изображений (плотность электронных состояний и симметрия дефектов) позволяет утверждать, что атомы азота замещают атомы углерода в решетке графена или находятся в бивакансии (пиридиновый дефект) с общей концентрацией около 0.3%. Для получения квазисвободного графена использовалась интеркаляция золота в интерфейс графен/Ni(111). Интеркаляция проводилась путем напыления золота на поверхность при комнатной температуре и с последующим отжигом в течение 15 мин при $450^{\circ}C$. Установлено, что в интерфейсе между поверхностью никеля и графеном формируется сплошной монослой золота, возможно с малой добавкой атомов никеля (не более 5%). После интеркаляции монослоя золота в интерфейс между N-графеном и поверхностью Ni(111) целостность графена не нарушалась, а концентрация азота в графене сохранялась на исходном уровне, 0.3%.

Temperature programmed synthesis of single-crystalline N-doped graphene on Ni(111)

S.L. Kovalenko¹, T.V. Pavlova^{1,3}, O.I. Kanischeva^{1,2}, K.N. Eltsov^{1,3}

¹GPI RAS, 119991, Moscow 38 Vavilov st.

²MIPT, 141701, Dolgoprudny, Moscow Region, 9 Institutskiy per.

³Faculty of Physics HSE, 105066, Moscow 21/4 Staraya Basmannaya

It's proposed and realised thermal programmed synthesis of epitaxial monolayer nitrogen doped graphene (N-graphene). A procedure of synthesis includes: 1) saturation of the near surface region of the Ni(111) with carbon while preserving purity of the surface; 2) adsorption of dose of acetonitrile (C_2H_3N) about 2000 Langmuir at a temperature of $-15^{\circ}C$ to $0^{\circ}C$; 3) flash annealing of the sample to $140^{\circ}C$; 4) annealing the sample at $400^{\circ}C$. Comparison DFT-calculations (Density functional theory) and experimental STM images (density of electron states and symmetry of defects) allow to claiming that nitrogen atoms basically substitute carbon atoms in the graphene lattice or are in bivacancy (pyridine defect) with a total concentration about 0.3%. To obtain quasi-free graphene, gold was intercalated into the graphene/Ni(111) interface. Intercalation was carried out by spraying gold on the surface at room temperature and then annealing for 15 min at $450^{\circ}C$. It has been established that a continuous monatomic layer of gold is formed in the interface between the surface of nickel and graphene, possibly with a small addition of nickel atoms (no more than 5%). After intercalation of monolayer of gold into the graphene/Ni(111) interface the graphene continuity wasn't broken and the nitrogen concentration was remained on the same level 0.3%.

Орбитальное разрешение и химический контраст в СТМ-экспериментах

А.Н. Чайка¹, С.И. Божко¹, С.С. Назин¹, В.Н. Семенов¹, О. Lübben², И.В. Швец²

¹ *Институт физики твердого тела РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2.*

² *CRANN, School of Physics, Trinity College Dublin*

В докладе представлены результаты исследований роли орбитальной структуры атомов зонда и поверхности исследуемого образца в процессе формирования СТМ-изображений атомного и субатомного разрешения. Показано, что взаимодействие атомов зонда и поверхности при малых величинах туннельного промежутка может приводить к опустошению электронных состояний с нулевой проекцией орбитального момента на ось z (p_z , $d_{3z^2-r^2}$). Как следствие, различные СТМ-изображения могут наблюдаться при различных расстояниях "зонд-поверхность" и одинаковой атомной структуре поверхности и зонда. Обсуждается возможная связь эффектов взаимодействия с наблюдением химического контраста в СТМ-экспериментах атомного разрешения на многокомпонентных поверхностях.

Работа выполнена в рамках госзадания при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 17-02-01291 и 17-02-01139).

Orbital resolution and chemical contrast in STM experiments

A.N. Chaika¹, S.I. Bozhko¹, S.S. Nazin¹, V.N. Semenov¹, O. Lübben², I.V. Shvets²

¹ *Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow district, 2 Academician Ossipyan str., 142432, Russia*

² *CRANN, School of Physics, Trinity College Dublin*

In this report, we discuss the role of the orbital structure of the tip and surface atoms in the STM imaging with atomic and subatomic resolution. It is shown that tip and surface atom interaction at small tunneling gaps, comparable with interatomic distances in solids, can lead to depopulation of the electronic states with nonzero orbital momentum projection on the z axis (p_z , $d_{3z^2-r^2}$). As a result, different STM images can be resolved with unchanged surface and tip atomic structure at different tunneling gaps. Possible contribution of the tip-surface interaction to the formation of the chemical contrast in atomically resolved STM experiments on multicomponent surfaces is discussed.

This work was carried out within the state task of ISSP RAS and supported by the Russian Foundation for Basic Research (projects № 17-02-01291 and 17-02-01139).

DOI: 10.26201/ISSP2019.45.557/SPMAPPL.6

Introduction

The invention of scanning probe microscopy (SPM) [1-3] allowed studying the surface structures with extremely high spatial resolution. The SPM methods use sharp tips, which are ultimately ended with a single atom at the apex, for surface imaging, fabricating low-dimensional structures from individual atoms and molecules, studying the physical properties of the nanoobjects, getting the information about the chemical and magnetic order on surfaces. The subatomic spatial resolution on the level of individual electron orbitals [4-15] has been achieved during the last two decades in the atomic force microscopy (AFM) and scanning tunneling microscopy (STM) experiments.

STM is based on quantum tunneling of electrons from atoms at the surface to the front atom of an STM tip (or vice versa) through the vacuum gap. Because of the exponential dependence [16], the tunneling current drops approximately by one order of magnitude with every 1-Å increase in the tip-sample distance. As a result, more than 90% of the current can be localized on only two, closest to each other, tip and surface atoms. This provides unique spatial resolution of STM, reaching the picometer scale and allowing even direct imaging individual electron orbitals at well adjusted tunneling parameters [4-10]. However, the ultimate, orbital resolution could rarely be achieved in experiments because of non-ideal geometries of the tips and simultaneous contribution of different electron states of the tip and surface atoms.

The role of different electron states and tip-surface distance in high-resolution STM imaging has been discussed since 1980s [4, 5, 9, 10, 17-28]. However, because of complexity of the theoretical calculations for realistic tip-surface systems and experimental studies with precise control of the tunneling gap and the tip state, there is still no detailed knowledge about the role of particular electron orbitals in the atomic resolution STM experiments. This report is focused on the experimental and theoretical studies of the role of the tip-sample distance in STM experiments with atomic and subatomic spatial resolution which can pave the way to selective imaging particular electron orbitals and controllable chemical analysis at the atomic scale.

Role of different electron orbitals in STM experiments: Theory

One of the critical issues of high-resolution STM studies is the lack of reliable information about the tip apex structure. To simplify the calculations, Tersoff and Hamann considered an *s*-wave STM tip [29, 30]. In this case, the tunneling current is proportional to the local density of states (DOS) of the surface at the position of the tip, integrated in the energy range defined by the bias voltage. The STM images, calculated using the Tersoff-Hamann (TH) model, reflect the surface DOS distribution and provide very good agreement with experimental data in many cases.

The ultimate lateral resolution R within the TH approach [29] is defined by the formula $R = \sqrt{d \cdot 2k^{-1}}$, where d is the distance between the interacting tip and surface atoms and $k^{-1} \approx 1$ Å. The limit of the lateral resolution for the tip-sample distance of 4.5 Å should be about 3 Å. The theory [29] predicts an enhancement of the spatial resolution with decreasing tip-sample distance but cannot explain the large atomic corrugations observed in STM experiments on metal surfaces and the experimentally observed sub-Ångstrom lateral resolution [4-6, 31], even at tunneling gaps in the range of 2.0-2.5 Å. These effects can be explained either by the tip and surface atom relaxations [19] or by decisive contribution of higher momentum (l) electron states with nonzero momentum projections on the z -axis ($m \neq 0$ states) [32-36].

To get more general description of the tunneling current, C. J. Chen introduced the so-called derivative rule [34], where the tunneling matrix elements, corresponding to individual orbital contributions, are proportional to the z derivatives of the surface atom wave functions

at the center of the tip apex atom. The total tunneling current can be calculated by summing up all individual contributions of the electron orbitals with different l and m [34]. According to the theory [34, 35], d_{z^2} and p_z tip electron states can be responsible for enhanced atomic resolution and large corrugations on metallic surfaces. For the tips having $m=0$ electron states at the apex, the simulated STM images should correspond to the surface DOS distribution, similar to the s -wave tip. At the same time, the $m\neq 0$ tip states (e.g., $d_{xz,yz}$ and d_{xy,x^2-y^2}) can provide enhanced atomic corrugations and intra-atomic effects at small distances [33-36]. For example, $d_{xz,yz}$ and d_{xy,x^2-y^2} electron orbitals at the apex can produce two- and four-fold split subatomic features, respectively, instead of single atom at very small tunneling gaps [36]. The dependence of the atomic corrugations on the tunneling gap resistance, calculated for different electron orbitals by W. Sacks [36], suggested that d_{z^2} and $m\neq 0$ d -orbitals can produce enhanced corrugations in comparison to the s state.

The improvement of the lateral resolution of SPM to the picometer scale [4-6, 31, 37-40], observation of orbital channels in tunneling conductance [41] and subatomic contrast in SPM experiments [4-14] led to the development of new theories accounting for the distance dependence of the electron orbital contribution [42, 43], energy-dependent combinations of the tip orbitals [44-48], and effects of inter- and intra-atomic interference in the tunneling junction [49-53]. The revised Chen's derivative rule, accounting for the orbital interference effects, has been proposed in [54], which considered the realistic electronic structure and arbitrary spatial orientation of the tip. The results showed that the electronic interference effects have a considerable influence on the STM images. As an example, in certain cases a tip with a mixture of s and p_z electron states can provide even higher spatial resolution than pure p_z -orbital tip [54].

It has been demonstrated [42-44, 55] that electronic structure of the transition metal tips and relative weights of different d -orbitals in the tip's DOS near E_F strongly depend on the tip element, tip cluster size and local environment around the tip. In particular, it has been shown that d_{z^2} orbital is more sensitive to the local environment and the tip cluster size than $m\neq 0$ d -orbitals (d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} and $d_{x^2-y^2}$) [43]. The electronic structure of different transition metal tips can non-equally depend on the tip-surface distance in a tunneling junction [43, 55], therefore, determination of the most suitable tip for particular STM studies can be crucial for reaching highest spatial resolution in the experiments.

Electron orbital resolution in STM experiments

The first STM images with the atomic orbital resolution were obtained at the beginning of 1980s. For example, typical images of the Si(111)7×7 surface [56] correspond to direct visualization of the p_z surface orbitals. Similar selective visualization of the atomic orbitals at certain tunneling conditions was achieved on other semiconducting surfaces. The control of the orbital contribution on multicomponent metal surfaces is more difficult. Up to date, only several STM studies demonstrating subatomic, electron orbital contrast have been published. In several cases, the observed features were related to direct visualization of the tip atom electronic structure by more localized surface atomic orbitals [4-10]. However, some STM studies revealed asymmetric subatomic features associated with the $m\neq 0$ electron orbitals of the surface atoms [12, 57].

SPM imaging with subatomic resolution was achieved for the first time by F. Giessibl et al. [13] who reported the Si(111)7×7 AFM images demonstrating a regular two-fold splitting of the surface atomic features. That was explained by direct visualization of the two atomic orbitals of a Si[001] tip atom by the p_z orbitals of the surface atoms (fig. 1b). Qualitatively the same asymmetric features can be resolved with STM using a silicon terminated tungsten tip [10].

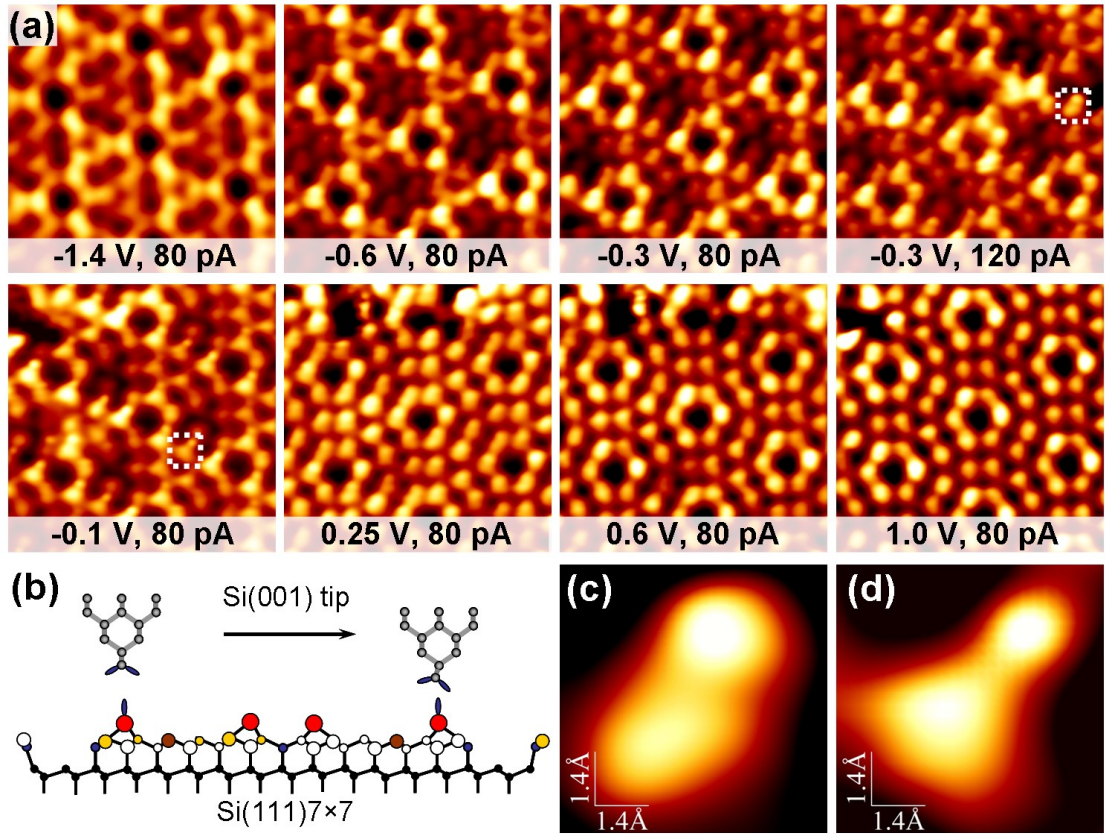


Fig. 1. (a) $7.1 \times 7.1 \text{ nm}^2$ STM images of the Si(111)7 $\times$ 7 surface measured at different bias voltages and tunneling currents (shown on each frame) with the silicon terminated tungsten tip [10]. The fast scanning direction was from left to right. (b) Side view of a [001]-oriented silicon tip over the Si(111)7 $\times$ 7 surface; right panel depicts a tip bending opposite to the scan direction. (c,d) Zooms of the double features indicated by squares on images measured at $U = -0.3 \text{ V}$, $I = 120 \text{ pA}$ (c) and $U = -0.1 \text{ V}$, $I = 80 \text{ pA}$ (d).

Figure 1a demonstrates the change of the contrast in the STM experiments [10] with decreasing tunneling gap resistance. Note that precise structure of the tip apex responsible for the subatomic contrast in both SPM experiments [10, 13] was unknown. Therefore, the origin of the subatomic features in the Si(111)7 $\times$ 7 SPM images was disputed [58-63]. Alternative explanations based on the feedback loop artifacts [59], presence of a carbon atom at the apex [62], and visualization of the surface atoms' backbonds [63] were proposed. Nevertheless, independent theoretical calculations [13, 14, 58, 60] support the possibility of direct visualization of the asymmetric charge distribution around the [001]-oriented Si tip atom (fig. 1b) at small (2.5-4.0 Å) tip-surface separations. This is in agreement with the gap-resistance dependent STM experiments [10]. Figure 1a demonstrates that the two-fold splitting of the adatoms becomes discernible only at small bias voltages (small distances) while at large negative voltages a (7 $\times$ 7) pattern with well resolved adatoms, rest atoms and corner holes is observed which is only possible with extremely sharp single atom terminated tips [64]. The effect can hardly be explained by a formation of a two-atom terminated apex and visualization of the surface atom backbonds because deep corner holes, rest atoms and single atom defects on the surface were simultaneously resolved even at low gap resistances [10]. The double features become sharper and change their appearance from symmetric to asymmetric with decreasing gap resistance, as figs. 1c and 1d illustrate. The shape of the double features could be changed both by increasing tunneling current at fixed voltage and decreasing voltage at the same current [10]. The asymmetry of the double features at small gaps can be explained by a relaxation of the apex atom, as fig. 1b illustrates. The distance between the two maxima of the double features decreased from 2.7 to 2.2 Å with decreasing

gap resistance from 7.5 to 2.5 G Ω and then increased to 2.75 $\text{\AA}$ with further decreasing gap resistances from 2.5 to 1.25 G Ω . The decrease of the distance between the subatomic maxima is in line with the theoretical spatial distribution of the two sp^3 dangling bonds at the [001]-oriented silicon apex [14]. The increase of the splitting at smaller distances can be related to tip-sample interaction modifying the electronic structure of the apex atom and inducing lateral relaxations of the tip and surface atoms in near-to-contact regime.

M. Herz *et al.* [7] applied a Co₆Fe₃Sm tip for high-resolution STM experiments on the Si(111)7 $\times$ 7 surface. They utilized a dynamic-STM mode with an oscillating probe to reduce the lateral forces in tip-sample contact and increase the tip stability at extremely small tunneling gaps. At some tunneling parameters, the adatoms were resolved as extremely sharp spherically symmetric features surrounded by lower lying crescents. These asymmetric features, observed at small gaps, were explained by a convolution of the p_z orbitals of the surface atoms and the f_z^3 orbital of a Sm atom at the apex tilted to the surface normal by 37 $^\circ$.

Figure 2a shows the STM image of the Cu(014)-O surface measured using a polycrystalline MnNi tip [8, 9]. The image demonstrates regular two-fold splitting of the copper atomic features along the [1-10] direction. The experimental image displays the 7.2 ± 0.2 $\text{\AA}$ wide terraces, step edges along the [100] direction and an additional fine structure within the terraces. The image reveals a single atom defect proving the sharpness of the MnNi tip. The doubling of atomic features was observed only at small negative bias voltages between -30 and -50 mV in a very narrow range of the tunneling currents. That was explained by the distance dependence of the Cu(014)-O STM images and strong dependence of the tip electronic structure on the crystallographic orientations of the apex [8, 9].

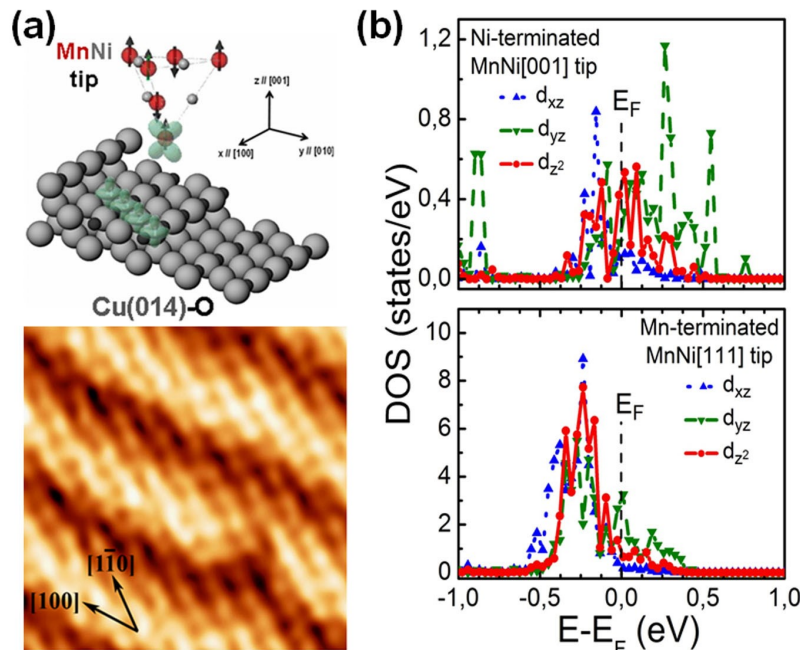


Fig. 2. (a) Regular doubling of atomic features in STM images of the Cu(014)-O surface measured with a MnNi tip (bottom) and schematic model of the d_{yz} tip orbital scanning over d_z^2 surface orbitals (top). Eight instead of four features are resolved along the [1-10] direction within each terrace. The image was taken at $U = -30$ mV and $I = 80$ pA. (b) Calculated PDOS associated with the d -orbitals of the Ni-terminated MnNi[001] tip (top) and Mn-terminated MnNi[111] tip (bottom).

Figure 2b shows the partial density of electron states (PDOS) associated with the Ni and Mn atoms at the apexes of the [001]- and [111]-oriented MnNi tips. The tight binding (TB) calculations demonstrate prevalence of the d_{yz} orbital in the PDOS near the Fermi level only for the [111]-oriented MnNi tip terminated by a Mn atom. The density functional theory

(DFT) calculations performed in Ref. [9] demonstrate that only certain configurations of the Mn-terminated MnNi[111] tips could produce regular doubling with almost symmetric two-fold split features. The regular pattern of the double features reproducing the shape of the Mn atom d_{yz} electron orbital could be resolved when the Cu(014)-O surface d_{z^2} orbitals and the tip d_{yz} orbital provided major contribution to the tunneling current, as schematically shown in fig. 2a.

The selection of the electron orbitals responsible for high-resolution STM imaging has been demonstrated in [4-6]. The electron orbitals of the graphite surface atoms were used to study the relative contribution of the [001]-oriented single crystalline tungsten tip orbitals at different distances (fig. 3). To avoid apex contamination, W[001] tips were cleaned by flash heating and ion sputtering in UHV before the distance-dependent experiments, while highly-oriented pyrolytic graphite (HOPG) crystals were cleaved in the preparation chamber of the UHV STM. The transmission electron microscopy (TEM) experiments proved the fabrication of the [001]-oriented nanopylramids with well defined structure at the apexes [6].

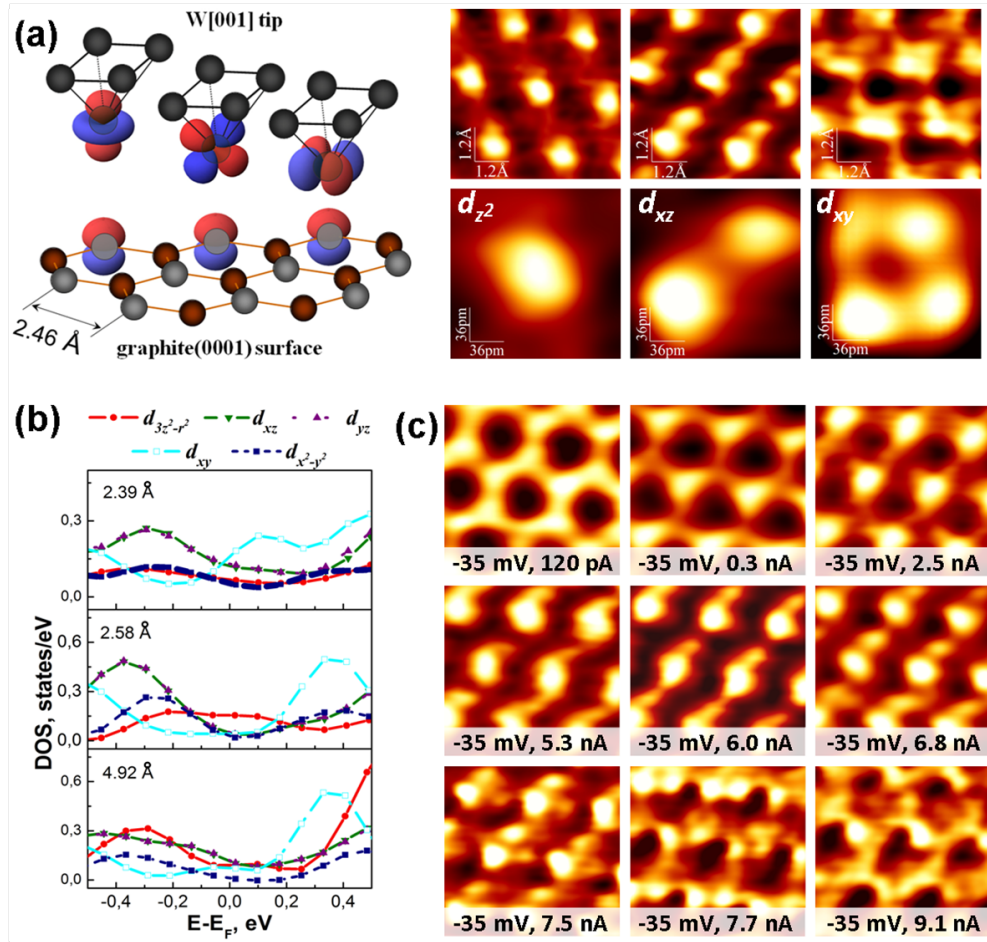


Fig. 3. (a) Left: Schematic model of a [001]-oriented W tip over a graphite (0001) surface. Right: $6 \times 6 \text{ \AA}^2$ (top) and $1.8 \times 1.8 \text{ \AA}^2$ (bottom) STM images measured with the W[001] tips at $U = 23 \text{ mV}$ and $I = 2.7 \text{ nA}$ (left panels), $U = -35 \text{ mV}$ and $I = 7.4 \text{ nA}$ (central panels), $U = -100 \text{ mV}$ and $I = 1.7 \text{ nA}$ (right panels). (b) PDOS associated with different d -orbitals of the W[001] tip atom interacting with the graphite (0001) surface [5]. The distances between interacting tip and surface atom nuclei are indicated on each panel. (c) Gap resistance dependence of graphite (0001) STM images measured using a W[001] tip at $U = -35 \text{ mV}$. Tunneling currents are indicated on each frame.

Figure 3c shows a gap resistance dependence of the HOPG(0001) STM images measured with a W[001] tip at a bias voltage of -35 mV . At smaller currents (larger distances) a hexagonal pattern is observed. The atomic features become sharper with increasing tunneling

current (decreasing distance). With further increase of the tunneling current the symmetric features are transformed into two-, three-, and four-fold split subatomic features at currents between 5.3 and 9.1 nA. Similar subatomic features were observed in the AFM experiments with polycrystalline tungsten probes [15] and ascribed to the orbital structure of the tungsten tips with three different crystallographic orientations. The gap resistance dependence measured with unchanged W[001] tip (fig. 3c), demonstrates that these images reproduce the electronic structure of the same tip atom modified with decreasing tip-sample distance. The two- and four-fold split features in fig. 3 can not correspond to the three-fold symmetrical graphite surface. At the same time, the observed two- and three-fold split features can not be related to the tip atom backbonding because of the symmetry of the W[001] tip used in the experiments. The subatomic features can only be explained by a direct visualization of the tip atom electronic structure modified by the tip-sample interaction at small tunneling gaps. According to the tunneling currents, the observed transformation of the asymmetric features took place in very narrow range of tip-sample distances of the order of 0.1 Å. The actual distance range could slightly exceed this value because of the tip and surface atom relaxations.

At certain tunneling parameters (voltages and gap resistances), the shapes of the subatomic features in the STM experiments reproduced the electron density distribution associated with the d_z^2 , d_{xz} and d_{xy} orbitals in the tungsten atom. This can be explained by a major contribution of particular electron orbitals of the tip atom at certain tip-sample distances (fig. 3a). According to fig. 3c, the relative contribution of the d_{xz} and d_{xy} orbitals increases with decreasing gap resistance. PDOS calculations for the fully relaxed “W[001] tip – graphite” system (fig. 3b) demonstrate a suppression of the tip d_z^2 electron orbital near E_F at distances below 2.5 Å because of the overlap with the carbon orbitals. The domination of the tip d_{xy} electron orbital near E_F is observed in a narrow range of the tip-surface distances between 2.2 and 2.5 Å, which is in agreement with the current values in fig. 3c. The surface imaging by the tungsten d_z^2 orbital can be realized at tunneling gaps between 2.5 and 4.0 Å, while d_{xy} electron orbital can yield a maximum contribution to the tunneling current at distances between 2.2 and 2.5 Å. The appearance of the asymmetric features is related to the interaction-induced modification of the PDOS associated with different d -orbitals of the tungsten tip atom.

The DFT calculations (fig. 3b) and distance-dependent STM experiments (fig. 3c) show the correlation between the spatial distribution of the atomic orbitals (in particular, extension in z -direction) and the order of their suppression with decreasing tip-sample distance. The suppression of the further protruded in the z -direction electron orbitals with $m=0$ can increase the contribution of the $m \neq 0$ electron states at small gaps. Figure 3 demonstrates that picoscale spatial resolution and even direct imaging of the transition metal d -orbitals using the p -orbitals of light elements can experimentally be achieved.

Figure 4a shows the STM image of the Cu(014)-O surface measured with a polycrystalline tungsten tip [12]. This image reveals one bright atomic row within the four-atom-wide terraces (the model of the surface structure is shown in fig. 2a). The atomic features within the well resolved copper rows have two maxima separated by approximately 1 Å (fig. 4b) reproducing the electron density distribution in the Cu d_{xz} atomic orbital. According to the TB calculations (fig. 4c), the DOS associated with the d_{xz} orbitals of the surface atoms is maximal for the fourth (down-step) copper row of each terrace suggesting that visualization of one atomic row within the terraces can be achieved if the surface d_{xz} -orbitals yield the largest contribution to the tunneling current. Similar to the STM experiments conducted with the W[001] tips (fig. 3), this can be reached at small bias voltages and small tip-sample distances, where the d_{xz} -orbital channel dominates in the tunneling current. The STM image demonstrating one well resolved row with double features within terraces (fig. 4a) can be explained by imaging the d_{xz} orbitals of the Cu(014)-O surface using the d_z^2 orbital of a tungsten tip atom.

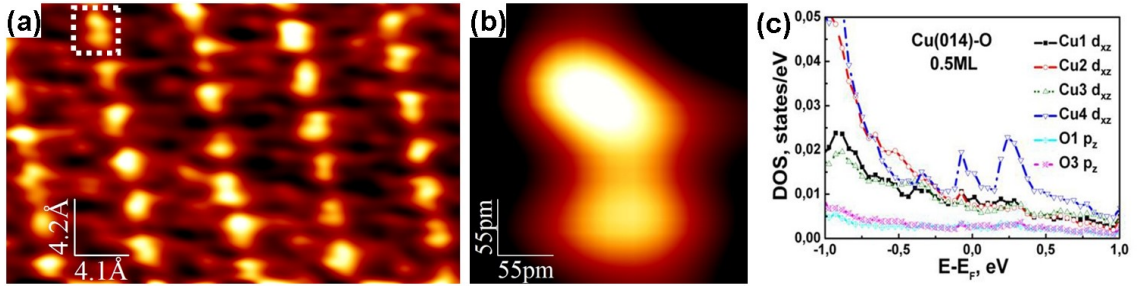


Fig. 4. (a) A $3.4 \times 2.1 \text{ nm}^2$ STM image of the Cu(014)-O surface illustrating the asymmetry of the atomic features associated with the down-step Cu row resolved using a polycrystalline W tip at $U = -5 \text{ mV}$ and $I = 0.1 \text{ nA}$ [12]. (b) A $2.8 \times 2.8 \text{ Å}^2$ STM image of a subatomic feature reproducing the shape of the Cu d_{xz} electron orbital. (c) PDOS associated with the Cu d_{xz} orbitals and O p_z orbitals of the Cu(014)-O surface. The surface structure is shown in fig. 2a.

Reduction in tunneling current channels with decreasing tip-surface distance

First observations of the tunneling current channels associated with different electron orbitals have been reported almost two decades ago [41]. However, their role in STM imaging at different gaps is still not clear. The experimental data shown in fig. 3 and recent theoretical studies [42-44, 55, 65-67] demonstrate that relative contributions of different electron orbitals can be substantially modified in distance-dependent STM experiments because of tip-sample interaction changing the tip and surface DOS near E_F .

For example, theoretical calculations of the tunneling current between an STM tip and a single Cu/Co atom adsorbed on a Cu(001) surface [42] showed that conductance in these systems can be decomposed into several orbital contributions. The calculations revealed that the d_{z^2} -orbitals of the interacting atoms in such systems are especially sensitive to the tip-atom distance because they start to overlap at larger distances. The DOS associated with the $d_{x^2-y^2}$ orbitals starts to decrease at smaller tunnelling gaps and the total reduction at distances between 4.0 and 2.5 Å for this orbital is smaller in comparison with that of the d_{xz} , d_{yz} , and d_{z^2} orbitals. At tip-sample distances exceeding 3.0 Å, the channels contributing to the most of the tunneling current were generally related to hybrids of s - and d_{z^2} -orbitals. The contribution of the $m \neq 0$ electron states increased with decreasing distances.

Theoretical calculations performed in Ref. [65] demonstrated a drastic reduction of the DOS near E_F associated with the Si(111) 7×7 surface atom at small distances from the [001]-oriented tungsten tip. According to the calculations, the tip-surface interaction modifies the electronic structure of the Si(111) surface atom at distances below 4.75 Å and leads to drop of the tunneling conductance. The electron DOS calculations for different tip-sample distances showed typical charge density distribution of the Si(111) 7×7 surface at a tunneling gap of 6.0 Å, a charge transfer from the adatom to neighboring surface atoms at 4.75 Å, the suppression of the adatom dangling bond at 4.5 Å, and chemical bond formation at 3.0 Å which prevents the electron transport between the tip and the surface at small distances. The W[001] tip electronic structure remained practically unchanged in this tip-sample distance range. The calculations of Jelinek et al. [65] were carried out at low voltages, corresponding to probing the p_z -states dominating in the Si(111) 7×7 surface DOS near E_F . Therefore, it can be assumed that the overlap of the silicon p_z -orbital with the tungsten tip orbitals is responsible for the strong modification of the tunneling current. Furthermore, one can expect similar phenomena in other systems where the electron transport occurs through the p_z electron orbitals.

Calculations of the partial DOS associated with the electron orbitals of the diamond tip and graphite surface atoms at different tunneling gaps [68] showed that electronic structure of the interacting atoms is modified at tip-sample distances below 3.0 Å. The overlap of the tip

and surface atomic orbitals in this case leads to decrease of the PDOS associated with the p_z -orbital of the graphite surface atoms. The suppression of the surface atom's p_z -orbital at small tunneling gaps ($d < 2.5$ Å) when the diamond tip atom is positioned directly above the surface atom is in qualitative agreement with the results of the theoretical calculations for the Si(111)7×7 surface interacting with the W[001] tip [65]. If the diamond tip atom is positioned above the hollow site, the suppression of the surface atom's p_z -orbital does not take place even at small distances below 2.5 Å.

Chemical contrast in STM experiments

One of the first examples of atomically resolved chemical selective imaging with STM was reported in Ref. [69], where visualization of the electron orbitals associated with either Ga or As atoms of the GaAs(110) surface was achieved at different bias voltage polarities. This can be explained by the electronic structure of the GaAs(110) surface. Similar voltage-dependent selective imaging was also observed on other semiconductors and even on metal alloys [70]. However, the experimental results obtained on metal oxides [12, 71-76], Pt-Ni, Pt-Co and Pt-Rh metal alloys [77-81], and GaTe [82] demonstrate that chemical-selective visualization can be observed on metals and semiconductors at fixed bias voltages. This can not be explained by the electronic structure of the studied surfaces without consideration of the tip-sample interaction.

Figure 5 shows chemical contrast in atomically resolved STM images of the GaTe(1 0 -2) surface [82]. Three different images measured with the same [001]-oriented single crystalline tungsten tip qualitatively agree with the structure of the uppermost layers presented in fig. 5d. The images in figs. 5a and 5b reveal preferential contributions of either Te or Ga sublattices, while the image in fig. 5c represents more complicated structure with contributions from both sublattices. All these images were obtained at almost the same negative sample bias voltage. The calculations of the DOS in the valence band of the GaTe(1 0 -2) surface [82] showed that Te 5*p* states provide major contribution to the total DOS in a wide range of binding energies relevant to the STM experiments. The observed chemical-selective imaging at the same bias voltage can be understood taking into account the interaction-induced modification of the surface DOS and reduction of the relative weights of the tunneling current channels associated with different electron orbitals of the surface atoms, discussed in the previous sections. The role of the channels associated with the Ga and Te atomic orbitals can be modified at different tip-surface distances. Presumably, the PDOS associated with the Te 5*p* orbitals can be modified at small distances similarly to the PDOS associated with the Si 2*p* states of the Si(111)7×7 surface interacting with the tip atom [65]. The tip-sample interaction can substantially reduce the relative contribution of the Te 5*p* orbitals and provide selective visualization of the Ga sublattice in the STM experiments on the GaTe(1 0 -2) surface (fig. 5b).

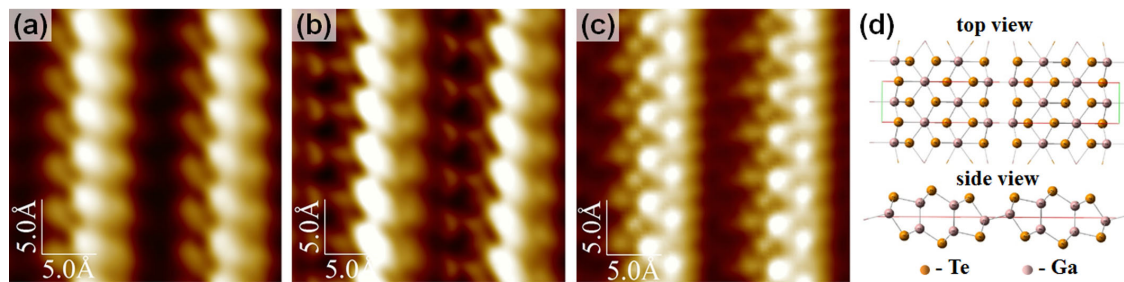


Fig. 5. (a-c) 25×25 Å² STM images of the GaTe(1 0 -2) surface measured with a W[001] tip at $V_b = -1$ V and $I = 120$ pA (a), $V_b = -1$ V and $I = 50$ pA (b), and $V_b = -0.9$ V and $I = 40$ pA (c). (d) A schematic representation of the atomic structure of GaTe(1 0 -2) [82].

Atomic-scale chemical contrast on metal alloys was reported for the first time by M. Schmid et al. [77] who observed the chemical order on the (111) surface of a $\text{Pt}_{25}\text{Ni}_{75}$ single crystal. The difference of corrugations between Pt and Ni atoms located in the same surface layer was found to be about 0.3 Å. The different heights of the Pt and Ni atoms led to direct visualization of their atomic positions on STM images [77]. Afterwards, the chemical contrast was observed on the $\text{Pt}_{40}\text{Ni}_{60}(100)$, $\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{50}(100)$ [79], $\text{Pt}_{25}\text{Co}_{75}(100)$ [78], $\text{Pt}_{25}\text{Rh}_{75}(111)$, $\text{Pt}_{25}\text{Rh}_{75}(110)$ and $\text{Pt}_{25}\text{Rh}_{75}(100)$ surfaces [80, 81]. The chemical contrast on the binary alloys was originally attributed to the interaction of an adsorbate atom at the tip apex with the individual surface atoms. This could provide chemical selectivity at the same bias voltages. More recent theoretical calculations [83, 84] proved the decisive role of the tip-sample interaction in the formation of the chemical contrast on PtX alloys. The chemically resolved STM images of the binary alloys, obtained under specific tip-conditions, cannot be only referred to the undisturbed surface electronic structure. The first-principles calculations also showed that chemical resolution could be achieved even with stable and clean tungsten tips [83]. In this case, the decay of the surface atomic orbitals in the vacuum region was supposed to play an essential role in the chemical selective STM imaging of the surfaces.

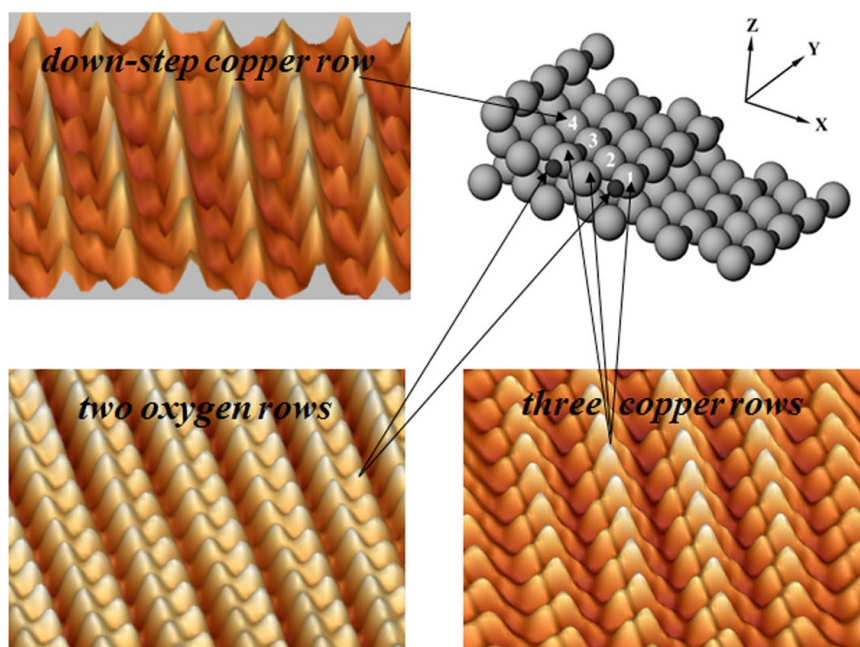


Fig. 6. Schematic model of the $\text{Cu}(014)\text{-O}$ surface structure and 3D presentations of three typical atomically resolved STM images measured using polycrystalline tungsten tips [72].

Atomically resolved selective visualization of the oxygen and metal sublattices on metal oxide surfaces has been reported by different groups [12, 71-76]. Similar to metal alloys, the chemical discrimination was frequently achieved at the same bias voltages and could not be explained by the surface electronic structure only. The crucial role of the tip-sample interaction in the appearance of the chemical contrast on oxidized metal surfaces was suggested in Ref. [73] where selective imaging of the oxygen and metal sublattices on the $\text{Cu}(110)\text{-O}$ and $\text{Ni}(110)\text{-O}$ surfaces was explained by fabrication of the tungsten- and oxygen-terminated apices. Recent experimental and theoretical studies demonstrate that the origin of the chemical selective imaging on metal oxides is not so straightforward, albeit the tip-sample interaction is very important. For example, fig. 6 shows at least three different atomically resolved STM images of the well-ordered $\text{Cu}(014)\text{-O}$ surface measured using polycrystalline tungsten tips [12, 72]. These images can not be explained by two possible tip terminations (tungsten or oxygen atom at the apex). Furthermore, distance-dependent STM studies carried out using MnNi tips [9] prove that different images can be measured at different tunneling

gaps without modifying the tip state. Similar effects were reported for the Cu(001)-O surface [12, 71]. The DFT calculations [71] revealed different electronic structure of the copper atoms in Cu and Cu-O rows. Moreover, different electron orbitals (namely, s and p_z) provide major contribution to the total DOS of the copper atoms below and above E_F . As a result, different atomically resolved images can be measured on the same surface at different bias voltages and tip-sample distances. These images emerge from a subtle balance between the surface geometry and the different decay lengths of the electron orbitals of non-equivalent atoms.

The STM imaging mechanisms observed on metal oxide surfaces are important for establishing general ways to control element-specific imaging on multi-component surfaces and, most likely, can be applied to other complex compounds (e.g., chalcogenides, pnictides, etc.). However, for developing new strategies for the atomically resolved chemical selective imaging precise control of the tip state and the tip-sample distance become crucial. Note that distance-dependent chemical selective imaging was also observed in atomic resolution AFM experiments conducted at tip-surface distances comparable with interatomic distances in solids [85].

Conclusions

The electron orbital resolution corresponds to the ultimate resolution of the scanning probe microscopy. During the last two decades, SPM studies demonstrating selective visualization of individual electron orbitals with subatomic resolution have been published. The experimental and theoretical works demonstrate that selective imaging of the surface electron orbitals can only be achieved at very small tunneling gaps and finely adjusted bias voltages and tip-sample distances. Several examples of the chemical selective STM imaging achieved at fixed bias voltages have been presented. This could take place because of modification of the density of electron states associated with the surface atoms because of overlap of the tip and surface atomic orbitals. The detailed understanding of the individual orbital contributions and controlled chemical selective imaging at the atomic scale can only be achieved with accurate control of the tip-surface distance (at the level of 1 pm) in STM experiments with well characterized tips. Distance-dependent STM imaging with electron orbital resolution can lead to further improvement of the lateral resolution down to the picometer scale and development of the chemical-selective imaging of complex multi-component surfaces.

This work was carried out within the state task of ISSP RAS and supported by the Russian Foundation for Basic Research (projects № 17-02-01291 and 17-02-01139).

1. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982).
2. G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta* **55**, 726 (1982).
3. G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
4. A.N. Chaika, S.S. Nazin, V.N. Semenov, S.I. Bozhko, O. Lübben, S.A. Krasnikov et al., *EPL* **92**, 46003 (2010).
5. A.N. Chaika, S.S. Nazin, V.N. Semenov, N.N. Orlova, S.I. Bozhko, O. Lübben et al., *Appl. Surf. Sci.* **267**, 219 (2013).
6. A.N. Chaika, N.N. Orlova, V.N. Semenov, E.Yu. Postnova, S.A. Krasnikov, M.G. Lazarev, et al. *Sci. Rep.* **4**, 3742 (2014).
7. M. Herz, F.J. Giessibl, J. Mannhart, *Phys. Rev. B* **68**, 045301 (2003).
8. A.N. Chaika, V.N. Semenov, S.S. Nazin, S.I. Bozhko, S. Murphy, K. Radican, and I.V. Shvets, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206101 (2007).
9. S. Murphy, K. Radican, I.V. Shvets, A.N. Chaika, V.N. Semenov, S.S. Nazin, and S.I. Bozhko, *Phys. Rev. B* **76**, 245423 (2007).
10. A.N. Chaika, A.N. Myagkov, *Chem. Phys. Lett.* **453**, 217 (2008).

11. J.K. Garleff, M. Wenderoth, K. Sauthoff, R.G. Ulbrich, M. Rohlfing, Phys. Rev. B **70**, 245424 (2004).
12. A.N. Chaika, S.S. Nazin, S.I. Bozhko, Surf. Sci. **602**, 2078 (2008).
13. F.J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt, J. Mannhart, Science **289**, 422 (2000).
14. F.J. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher, J. Mannhart, Ann. Phys. **10**, 887 (2001).
15. S. Hembacher, F.J. Giessibl, J. Mannhart, Science **305**, 380 (2004).
16. R.H. Fowler, L. Nordheim, Proc. R. Soc. Lond. A **119**, 173 (1928).
17. A. Bryant, D.P.E. Smith, G. Binnig, W.A. Harrison, C.F. Quate, Appl. Phys. Lett. **49**, 936 (1986).
18. L. Jurczyszyn, N. Mingo, F. Flores, Surf. Sci. **402-404**, 459 (1998).
19. W.A. Hofer, A. Garcia-Lekue, H. Brune, Chem. Phys. Lett. **397**, 354 (2004).
20. M. Bode, R. Pascal, R. Wiesendanger, Z. Phys. B **101**, 103 (1996).
21. R. Wiesendanger, M. Bode, R. Pascal, W. Allers, U.D. Schwarz, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 1161 (1996).
22. J. Klijin, L. Sacharow, C. Meyer, S. Blugel, M. Morgenstern, R. Wiesendanger, Phys. Rev. B **68**, 205327 (2003).
23. F. Calleja, A. Arnau, J.J. Hinarejos, A.L. Vazquez de Parga, W.A. Hofer, P.M. Echenique, R. Miranda, Phys. Rev. Lett. **92**, 206101 (2004).
24. J.M. Blanco, C. González, P. Jelínek, J. Ortega, F. Flores, R. Pérez et al. Phys. Rev. B **71**, 113402 (2005).
25. T. Woolcot, G. Teobaldi, C.L. Pang, N.S. Beglitis, A.J. Fisher, W.A. Hofer, G. Thornton, Phys. Rev. Lett. **109**, 156105 (2012).
26. H. Mönig, M. Todorovic, M.Z. Baykara, T.C. Schwendemann, L. Rodrigo, E.I. Altman et al., ACS Nano **7**, 10233 (2013).
27. M. Ondracek, P. Pou, V. Rozsival, C. Gonzalez, P. Jelinek, R. Perez, Phys. Rev. Lett. **106**, 176101 (2011).
28. M. Ondracek, C. Gonzalez, P. Jelinek, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 084003 (2012).
29. J. Tersoff, D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
30. J. Tersoff, D.R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
31. A.N. Chaika, O.V. Molodtsova, A.A. Zakharov, D. Marchenko, J. Sanchez-Barriga, A. Varykhalov et al., Nano Res. **6**, 562 (2013).
32. J. Tersoff, N.D. Lang, Phys. Rev. Lett. **65**, 1132 (1990).
33. C.J. Chen, Phys. Rev. Lett. **65**, 448 (1990).
34. C.J. Chen, Phys. Rev. B **42**, 8841 (1990).
35. C.J. Chen, Phys. Rev. Lett. **69**, 1656 (1992).
36. W. Sacks, Phys. Rev. B **61**, 7656 (2000).
37. R. Temirov, S. Soubatch, O. Neucheva, A.C. Lassise, F.S. Tautz, New J. Phys. **10**, 053012 (2008).
38. C. Weiss, C. Wagner, C. Kleimann, M. Rohlfing, F.S. Tautz, R. Temirov, Phys. Rev. Lett. **105**, 086103 (2010).
39. L. Gross, N. Moll, F. Mohn, A. Curioni, G. Meyer, F. Hanke, M. Persson, Phys. Rev. Lett. **107**, 086101 (2011).
40. L. Gross, F. Mohn, N. Moll, B. Schuler, A. Criado, E. Guitian, D. Pena, A. Gourdon, G. Meyer, Science **337**, 1326 (2012).
41. E. Scheer, N. Agrait, J.C. Cuevas, A.L. Yeyati, B. Ludoph, A. Martin-Rodero et al., Nature **394**, 154 (1998).
42. M. Polok, D.V. Fedorov, A. Bagrets, P. Zahn, I. Mertig, Phys. Rev. B **83**, 245426 (2011).
43. H. Choi, R.C. Longo, M. Huang, J.N. Randall, R.M. Wallace, K. Cho, Nanotechnology **24**, 105201 (2013).
44. I. Suominen, J. Nieminen, R.S. Markiewicz, A. Bansil, Phys. Rev. B **84**, 014528 (2011).
45. K. Palotas, G. Mandi, W.A. Hofer, Front. Phys. **9**, 711 (2014).
46. K. Palotas, G. Mandi, L. Szunyogh, Phys. Rev. B **86**, 235415 (2012).

47. G. Mandi, K. Palotas, *Appl. Surf. Sci.* **304**, 65 (2014).
48. E.H. da Silva Neto, P. Aynajian, R.E. Baumbach, E.D. Bauer, J. Mydosh, S. Ono, A. Yazdani, *Phys. Rev. B* **87**, 161117 (2013).
49. L. Jurczyszyn, B. Stankiewicz, *Prog. Surf. Sci.* **74**, 185 (2003).
50. L. Jurczyszyn, B. Stankiewicz, *Appl. Surf. Sci.* **242**, 70 (2005).
51. J.H.A. Hagelaar, C.F.J. Flipse, J.I. Cerda, *Phys. Rev. B* **78**, 161405 (2008).
52. M. Telychko, P. Mutombo, M. Ondracek, P. Hapala, F.C. Bocquet, J. Kolorenc et al., *ACS Nano* **8**, 7318 (2014).
53. T. Sachse, N. Neel, S. Meierott, R. Berndt, W.A. Hofer, J. Kröger, *New J. Phys.* **16**, 063021 (2014).
54. G. Mandi, K. Palotas, *Phys. Rev. B* **91**, 165406 (2015).
55. C.A. Wright, S.D. Solares, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 155307 (2013).
56. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
57. D. Serrate, P. Ferriani, Y. Yoshida, S.W. Hla, M. Menzel, K. von Bergmann et al., *Nature Nanotech.* **5**, 350 (2010).
58. L.A. Zotti, W.A. Hofer, F.J. Giessibl, *Chem. Phys. Lett.* **420**, 177 (2006).
59. H.J. Hug, M.A. Lantz, A. Abdurixit, P.J.A. van Schendel, R. Hoffmann, P. Kappenberger, A. Baratof, *Science* **291**, 2509a (2001).
60. M. Huang, M. Cuma, F. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 256101 (2003).
61. C.J. Chen, *Nanotechnology* **17**, S195 (2006).
62. A. Campbellova, M. Ondracek, P. Pou, R. Perez, P. Klapetek, P. Jelinek, *Nanotechnology* **22**, 295710 (2011).
63. A. Sweetman, P. Rahe, P. Moriarty, *Nano Lett.* **14**, 2265 (2014).
64. Y.L. Wang, H.J. Gao, H.M. Guo, H.W. Liu, I.G. Batyrev, W.E. McMahon, S.B. Zhang, *Phys. Rev. B* **70**, 073312 (2004).
65. P. Jelinek, M. Shvec, P. Pou, R. Perez, V. Chab, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 176101 (2008).
66. M. Ternes, C. Gonzalez, C.P. Lutz, P. Hapala, F.J. Giessibl, P. Jelinek, A.J. Heinrich, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 016802 (2011).
67. N. Neel, J. Kröger, L. Limot, K. Palotas, W.A. Hofer, R. Berndt, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 016801 (2007).
68. V. Grushko, O. Lubben, A.N. Chaika, N. Novikov, E. Mitskevich, A. Chepugov et al., *Nanotechnology* **25**, 025706 (2014).
69. R.M. Feenstra, J.A. Stroscio, J. Tersoff, A.P. Fein, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1192 (1987).
70. L.G. Dias, A.A. Leitão, C.A. Achete, R.-P. Blum, H. Niehus, R.B. Capaz, *Surf. Sci.* **601**, 5540 (2007).
71. H. Mönig, M. Todorovic, M.Z. Baykara, T.C. Schwendemann, L. Rodrigo, E.I. Altman, R. Pérez, U.D. Schwarz, *ACS Nano* **7**, 10233 (2013).
72. A.N. Chaika and S.I. Bozhko, *JETP Lett.* **82**, 416 (2005).
73. L. Ruan, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 4079 (1993).
74. U. Diebold, S.-C. Li, M. Schmid, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **61**, 129 (2010).
75. J. Knudsen, L.R. Merte, G. Peng, R.T. Vang, A. Resta, E. Laegsgaard, J.N. Andersen, M. Mavrikakis, F. Besenbacher, *ACS Nano* **4**, 4380 (2010).
76. M.Z. Baykara, M. Todorović, H. Mönig, T.C. Schwendemann, Ö. Ünverdi, L. Rodrigo, E.I. Altman, R. Pérez, U.D. Schwarz, *Phys. Rev. B* **87**, 155414 (2013).
77. M. Schmid, H. Stadler, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1441 (1993).
78. Y. Gauthier, P. Dolle, R. Baudoin-Savois, W. Hebenstreit, E. Platzgummer, M. Schmid, P. Varga, *Surf. Sci.* **396**, 137 (1998).
79. W. Hebenstreit, G. Ritz, M. Schmid, A. Biedermann, P. Varga, *Surf. Sci.* **388**, 150 (1997).
80. E.L.D. Hebenstreit, W. Hebenstreit, P. Schmid, P. Varga, *Surf. Sci.* **441**, 441 (1999).

81. M. Schmid and P. Varga, Segregation and surface chemical ordering – an experimental view on the atomic scale, in: D.P. Woodruff (Ed.), *Surfaces and Surface Alloys, The Chemical Physics of Solid Surfaces*, vol. 10, Elsevier, 2002 (Chapter 4).
82. L.V. Yashina, , R. Püttner, A.A. Volykhov, P. Stojanov, J. Riley, S.Yu. Vassiliev, A.N. Chaika, S.N. Dedyulin, M.E. Tamm, D.V. Vyalikh, A.I. Belogorokhov, *Phys. Rev. B*, **85**, 075409 (2012).
83. W.A. Hofer, G. Ritz, W. Hebenstreit, M. Schmid, P. Varga, J. Redinger, R. Podloucky, *Surf. Sci.*, **405**, L514 (1998).
84. W.A. Hofer and J. Redinger, *Surf. Sci.*, **447** 51 (2000).
85. Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Perez, S. Morita, O. Custance, *Nature* **446**, 64 (2007)

Современные сверхвысоковакуумные СЗМ научного класса марки Scienta-Omicron

М.А. Трусов

ООО "Группа Ай-Эм-Си, 117638 Москва, ул. Криворожская, д. 23, корп. 3

Компания Scienta-Omicron — мировой лидер в области разработки технологий исследования свойств поверхности в сверхвысоком вакууме. Благодаря обладанию фундаментальными технологиями и богатейшим опытом в области сканирующей зондовой микроскопии, электронной спектроскопии, молекулярно-лучевой эпитаксии и в других смежных направлениях компания предоставляет своим клиентам лучшее оборудование для исследования поверхности из доступного на мировом рынке. В настоящем докладе мы рассмотрим новейшие методики и последние разработки Scienta-Omicron в области сканирующей зондовой микроскопии для работы в сверхвысоком вакууме.

Scienta-Omicron high-end UHV SPM modern instrumentation

М.А. Trusov

IMC Group Ltd., 117638 Moscow, Krivorozhskaya str. 23, bld. 3

Scienta-Omicron is the leading innovator in surface science. The company provides top capabilities for the research community through its UHV technology leadership in scanning probe microscopy, electron spectroscopy, and thin film deposition. These capabilities are available in custom tailored solutions from one source with worldwide sales and service groups. In this presentation we will consider new SPM technologies and instruments from Scienta-Omicron for hi-end surface research.

Опыт применения сканирующей зондовой микроскопии в вакууме и различных средах

Б.А.Логинов¹, А.Б.Логинов²

¹ НИУ МИЭТ, АО Завод ПРОТОН, 124498, Москва, Зеленоград, пл. Шокина, д.1

² МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1

Специализированные разработки сканирующих туннельных и атомно-силовых микроскопов для различных приложений за период с 1995 года по настоящее время привели к появлению и успешному функционированию микроскопов для следующих применений: субатомарного разрешения в сверхвысоком вакууме, в том числе с гелиевыми наполняемыми и прокачными криостатами; различных установок с технологическим вакуумом и разными газовыми средами, в том числе для установок типа "Нанофаб" с технологическими операциями выборочного контроля и литографии в модулях с зондовыми микроскопами; *in-situ* наблюдения динамики структуризации плёнок и нанообъектов непосредственно в процессах напыления или эпитаксии различными методами; контроля деградации первой стенки Токамака; исследования конструкционных и делящихся материалов в перчаточных и горячих камерах ядерных реакторов; наблюдения динамики деформации структуры материалов в процессе изучения прочностных характеристик при испытаниях в разрывных машинах и др. Одной из последних разработок 2017-2019 годов явился сканирующий зондовый микроскоп, который сканирует образец при температурах от комнатной до 1500 С в атмосфере метана, в том числе реализующий возможность наблюдения динамики возникновения и роста графена.

Experience of applications of scanning probe techniques out of ambient conditions

В.А.Loginov¹, А.В.Loginov²

¹ MIET, JSC Zavod Proton, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokina 1

² Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Leninskie gory, 1

Specialized development of scanning tunneling and atomic force microscopes for various applications for the period from 1995 up to 2019 has led to the manufacture and successful operation of microscopes for the following applications: for subatomic resolution in ultra-high vacuum, including helium-filled and pumping cryostats; for various installations with technological vacuum and different gases, including installations of the "NANOFAB" type with technological operations of lithography and control in modules with probe microscopes; for in-situ observation of dynamics of structure of films and nano-objects directly in the spraying process or epitaxis different methods; to control the degradation of the first wall of the Tokamak; for the study of materials structure dynamics in the glove and hot cells of nuclear reactors; for observation of dynamics of deformation of the structure of materials in the process of studying the strength characteristics when tested in discontinuous machines etc. One of the latest developments of 2017-2019 was a scanning probe microscope that scans a sample at temperatures from room to 1500 C in the methane atmosphere, including with the possibility of observing the dynamics of graphene growth.

DOI: 10.26201/ISSP2019.45.557/SPMAPPL.7

Буквально сразу после изобретения сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) Нобелевские лауреаты Г. Рорер и Г. Бинниг предсказали [1] ее широкое применение, в том числе в установках, работающих в широком диапазоне температур и давлений. История разработок зондовых микроскопов нашей командой подтвердила это.

Начав разработку и выпуск зондовых микроскопов в 1991 году, к 1995 году мы уже имели отточенную серийно выпускающуюся модель универсального воздушного микроскопа с широкой областью применений СММ-2000, оснащенного сканирующим туннельным (СТМ), атомно-силовым (АСМ) и ещё двадцатью пятью режимами изучения различных физических характеристик поверхности с высоким пространственным разрешением. Этот зондовый микроскоп в 2003 году первым в России был внесён в реестр системы сертификации средств РФ: №980080025 и далее №46918-11 в Госреестре средств измерений РФ. Первые версии микроскопа проверялись на выпускаемых нами с 1997 года метрологически аттестованных для СЗМ мерах МПД-1.0 (первых в России). Впоследствии, СММ-2000 тестировался на выпускаемых нами по сей день мерах «Кварц-ХУ1400/Z90нм» (ГР №46672-11) и «ПРО-10» (ГР №46835-11 и ГР №66933-17). Учитывая то, что ещё в 1993 году [2] нами был освоен серийный выпуск зондов для атомно-силовых микроскопов, так называемых «кантилеверов», в целом, этап освоения серийного производства зондовых микроскопов был пройден успешно¹. Отметим, что современная модификация микроскопа СММ-2000 серийно выпускается до настоящего времени (рис. 1).

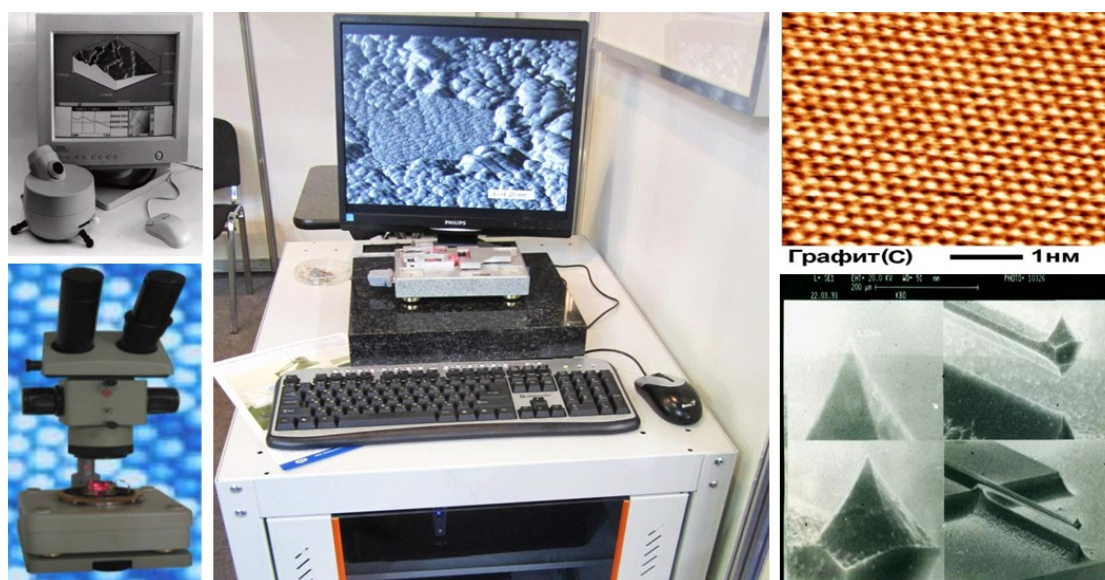


Рис. 1. Зондовый микроскоп СММ-2000 первой итерации 1992 года (слева сверху), второй итерации 1995 года (слева снизу) и последней итерации 2018 года (по центру) с атомным разрешением на пирографите (справа сверху), а также изображения первого российского кантилевера, изготовленного в 1993 году (справа снизу).

В следующие 20 с лишним лет нами было разработано множество специальных зондовых микроскопов для внедрения в самые различные условия. К нашему счастью, попадались интересные задачи внедрения СЗМ в такие жёсткие условия, о которых, скорее всего, не задумывались даже Нобелевские лауреаты, и которые, видимо, не попадались никому другому.

¹ Указ Президента РФ от 26.02.1997г. №132 о награждении Логинова Б.А. медалью «В память 850-летия Москвы» «за разработку и организацию серийного выпуска микроскопов нового типа».

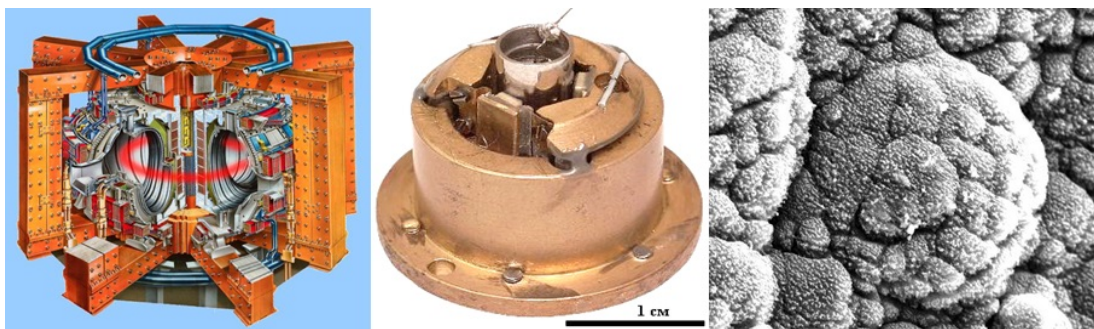


Рис. 2. Схема установки ТОКАМАК (слева), устанавливаемый на её первую стенку сканер СТМ (по центру) и пример получаемого СТМ-изображения поверхности стенки размером $1 \text{ мкм} \times 1 \text{ мкм}$ (справа).

Нами были созданы СЗМ для работы в условиях солнечных температур в плазме установок термоядерного синтеза типа ТОКАМАК [3], а также в горячих и перчаточных камерах ядерных реакторов [4]. С помощью таких микроскопов были изучены условия стабильности поверхности стенок и других элементов внутри установок ТОКАМАК (рис. 2) и свойства материалов в условиях радиоактивного облучения в ядерных реакторах (рис. 3).

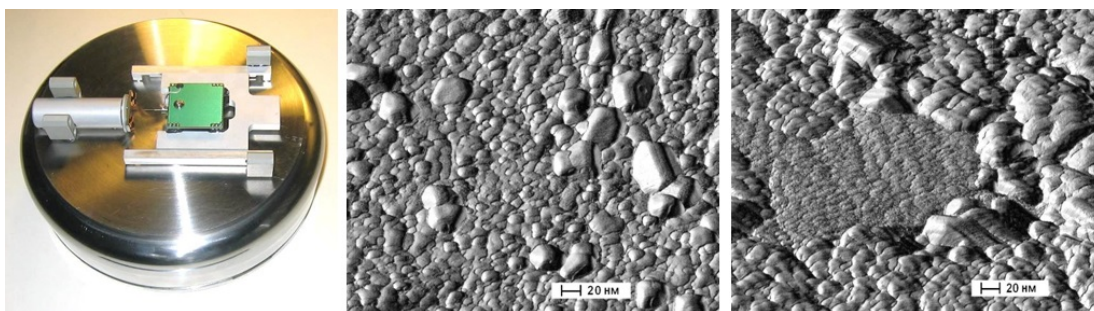


Рис.3. Радиационно-стойкий СТМ-сканер «Актинид-М» для ядерных реакторов (слева) и пример получаемых изображений структуры поверхности материала до (по центру) и после (справа) облучения.

Нами решалась задача создания стабильно-работающих учебных микроскопов для студентов и школьников [5]. Такие СЗМ могут быть использованы для учебной разборки и сборки с целью досконального изучения и дальнейшего выполнения множества учебно-проектных работ с получением изображений поверхности разнообразных образцов, в том числе и с атомарным разрешением (рис. 4).

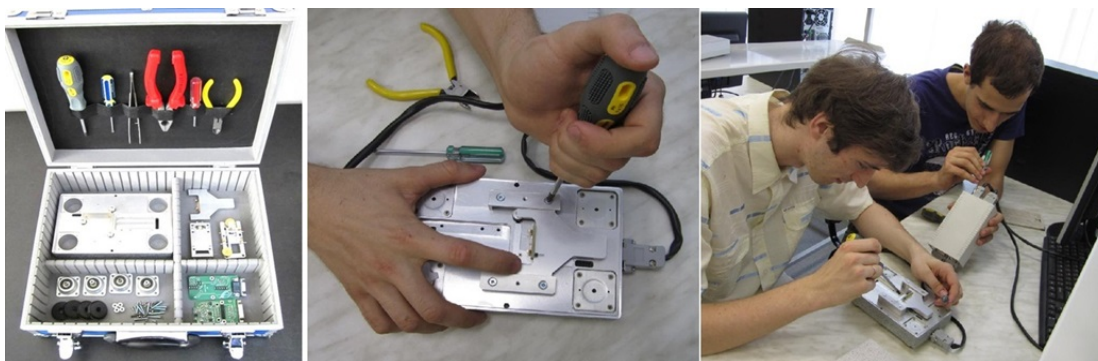


Рис.4. Микроскоп СММ-2000 в виде конструктора (слева), собираемого учащимися (по центру и справа).

Успешное решение задачи внедрения СЗМ в термоядерную плазму позволило нам создать уникальные микроскопы, работающие в менее мощной плазме катодного и магнетронного напыления и в установках физического и химического осаждения из паровой фазы (PVD/CVD) [6]. Такие микроскопы могут быть использованы для изучения реакций катализа, а также процессов выращивания графенов (рис. 5) и алмазов при высоких (до 1500°C) температурах исследуемых образцов.

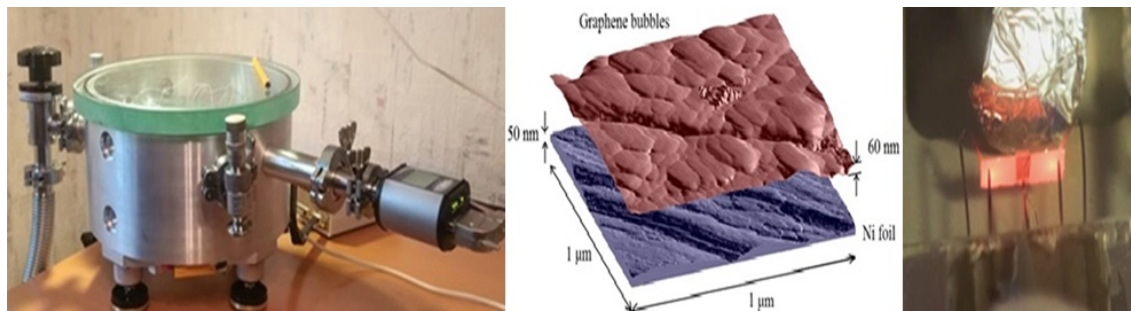


Рис. 5. Малогабаритный СТМ/АСМ (слева) для PVD/CVD роста графена (по центру) с возможностью сканирования нагретого до 1500°C в атмосфере метана образца (справа).

Комбинация зондового микроскопа с машиной разрыва (рис. 6) позволила создать уникальный прибор для разработки и испытания материалов нефтегазопроводов, машин и других конструкций для эксплуатации в условиях Арктики и Антарктики [7].

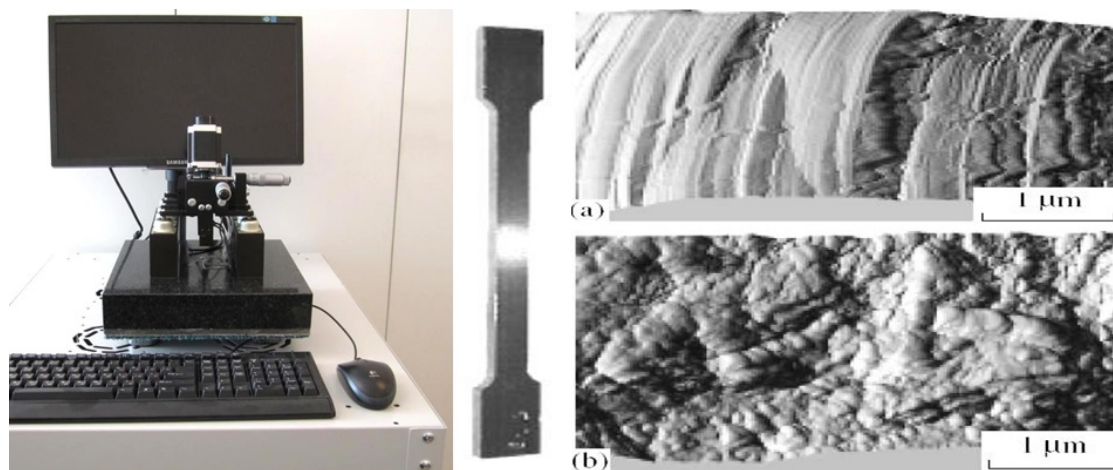


Рис. 6. АСМ «РАСМ-5» с машиной разрыва (слева) образцов материала (по центру) с изображениями структуры материала на этапе пластической деформации (справа сверху) и разрыва шейки (справа внизу).

Из задач, которые в мире решали и другие команды, стоит отметить разработку сканеров для низкотемпературных сверхвысоковакуумных СТМ [8, 9]. Нам удалось поднять уровень сверхвысоковакуумных зондовых микроскопов, в том числе с гелиевыми заливными (рис. 7) и проточными криостатами, до стабильного атомного разрешения. Такие приборы уже используются для фундаментальных исследований [9], и планируются к использованию для решения задачи создания квантовых компьютеров на базе объектов атомного масштаба.

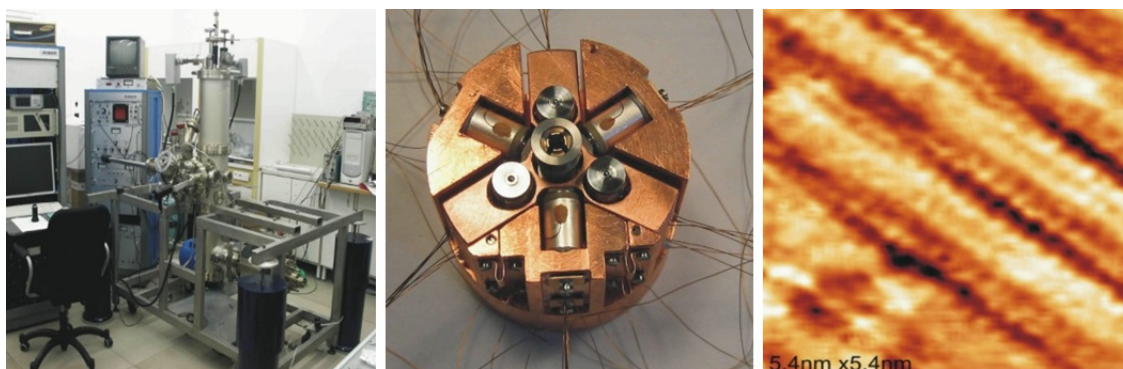


Рис. 7. СТМ «GPI Cryo» для работы при давлении $p \sim 1 \times 10^{-11}$ мбар и температуре $T \sim 4^\circ\text{K}$ (слева), его сканер (по центру) и изображение реконструированной поверхности золота (справа).

Мы впервые довели до реализации одну из идей Нобелевских лауреатов – создать СЗМ атомного разрешения, внедряемый внутрь растровых электронных микроскопов. Сочетание методик позволяет получить более детальную информацию об исследуемом объекте на микро- нано- и атомном уровне. Такие СЗМ были изготовлены нами как для отечественных электронных микроскопов МРЭМ-100, так и для зарубежных электронных микроскопов ряда фирм – Tesla, Zeiss (рис. 8) и Fei.

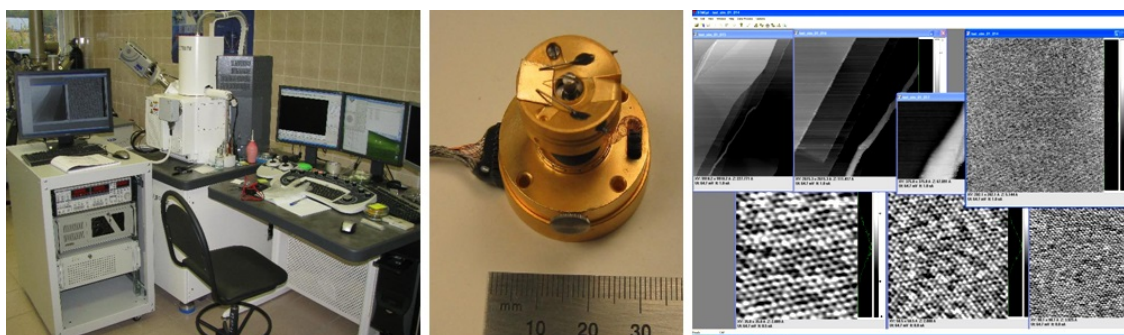


Рис. 8. Сканирующий электронный микроскоп Zeiss (слева) с СТМ «UnderSEM-377» (по центру), позволяющим получать атомное разрешение (справа).

Была также изготовлена серия СЗМ, внедряемых в микроэлектронные фабрики типа «Нанофаб» [10]. В частности, один из таких микроскопов (рис. 9) был использован государственной корпорацией «Роскосмос» для моделирования производства чипов в космосе и апробации СЗМ-литографии с характерными размерами создаваемых объектов до единиц нанометров.

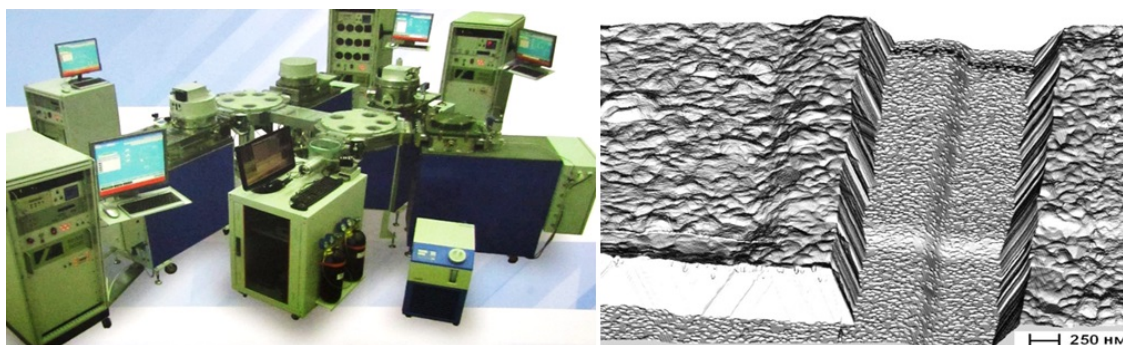


Рис. 9. «Нанофаб» с модулем АСМ-литографии по центру (слева) и АСМ-изображением микроструктуры (справа).

Нами был изготовлен специальный микроскоп сканирующего анода «SAFEM» – это аналог СТМ [11], только игла там играет роль анода, сканирующего эмитирующие ток структуры образца при напряжении анода до 600 В для получения карты токов эмиссии (рис. 10).



Рис. 10. Микроскоп сканирующего анода «SAFEM» (слева) со встроенной вакуумной системой ($p \sim 1 \times 10^{-9}$ мбар, по центру) и изображение ($400 \text{ мкм} \times 200 \text{ мкм}$) эмиссии углеродного образца с графеновыми выступами (справа).

Был изготовлен также высоковакуумный АСМ с кантилевером, имеющим четыре одинаковые проводящие балки, которым была измерена проводимость кремния [12] в диапазоне низких температур от 22 до 80 К (рис. 11).

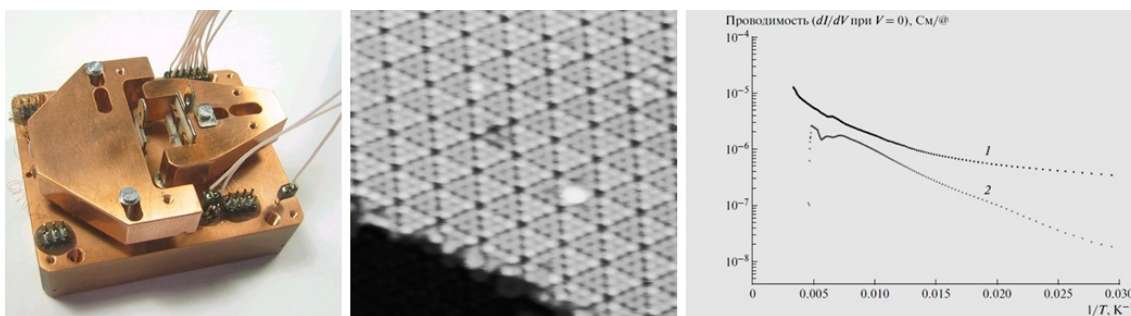


Рис. 11. Сканер 4-х контактного АСМ/СТМ для работы при $p \sim 10^{-11}$ мбар и $T = 4^\circ\text{К}$ (слева) с изображением поверхности кремния (по центру) и впервые измеренными кривыми прямого и обратного хода его проводимости в диапазоне 22-80 К (справа).

Кроме упомянутых выше разработок, у нас был также опыт изготовления многих других специализированных микроскопов, которые являлись либо промежуточными стадиями перед более удачными конструкциями, либо повторениями известных конструкций, которые мы делали для сравнения и анализа конструктивных решений. Обобщая пройденный нами опыт конструирования и применения сканирующих зондовых микроскопов в вакууме и различных средах, мы можем отметить, что для каждого специализированного зондового микроскопа требовалось пройти неизбежный этап осознания важности тех или иных его главных и определяющих качество специфичных параметров. Но при этом во всех случаях был и общий определяющий качество микроскопа параметр – частота основного механического резонанса конструкции зондового микроскопа. Из приведённой таблицы, обобщающей опыт конструирования десяти специализированных зондовых микроскопов для разных областей применения, видна корреляция частоты основного механического резонанса с разрешением микроскопа.

«Наименование» и/или назначение модели зондового микроскопа	Поле кадра X/Y/Z, мкм	Разрешение XY/Z, Анстрем	Резонансная частота,
«Микроскоп сканирующий зондовый СММ-2000» воздушный АСМ/СТМ + 26 режимов, -20...+1500°С первый сканер: второй сканер:	4 / 4 / 0,5 40 / 40 / 5	атомы графит/слода 5 / 1	12 кГц 2 кГц
«Актинид-М», СТМ для атомных реакторов	40 / 40 / 5	5 / 1	2 кГц
СТМ для ТОКАМАК	1 / 1 / 0,5	атомы графит	32 кГц
СТМ/АСМ для PVD/CVD, 20...1500°С	4 / 4 / 0,5	атомы графит	12 кГц
«GPI-Cryo», гелиевый СТМ 4,5К для UHV 10 ⁻¹¹ мбар	0,8/0,8/0,1	атомы золото	30 кГц
«UnderSEM-377», СТМ/АСМ для электр.микроскопов	2/2/0,5	атомы графит	24 кГц
АСМ-литограф в Нанофабе	100/100/5	5/1	3,5 кГц
4-х контактный UHV АСМ/СТМ, анализ проводимости	1 / 1 / 0,4	атомы кремний	18 кГц
«SAFEM», UHV сканирующий 0-600В анод	500/500/50	20/5	0,5 кГц
«РАСМ-5», воздушный АСМ с машиной разрыва	200/200/10	10/2	1,2 кГц

Вклад частоты резонанса, оказывающей прямое влияние на уровень проникающих на изображение внешних вибраций, оказался более важным, чем наличие у микроскопа виброизолирующих систем. Это происходит потому, что на практике в области частот резонансов конструкций зондовых микроскопов (от долей до десятков килогерц) амплитуда внешних вибраций A чаще всего сильно уменьшается с частотой f по закону $A \sim 1/f$. Поэтому, сдвигая резонансы микроскопа лишь немного дальше по частоте, мы сильно снижаем амплитуду тех оставшихся частот, которые раскачивают зонд относительно образца на этих резонансах. На качество СЗМ-изображений влияет не вибрация всего микроскопа как единого целого, а именно раскачка зонда относительно образца, на которую частоты ниже резонансных влияют в тысячи раз слабее, чем частоты, близкие к резонансу. К тому же в килогерцовой области частот виброизолирующие системы, как пассивные, так и активные, чаще всего неэффективны ввиду малого затухания высоких частот в материалах этих систем. Более того, есть случаи, когда применение виброизолирующей системы принципиально невозможно. Например, если зондовый микроскоп, внедряемый в электронный микроскоп, поставить на столик электронного микроскопа через виброизолирующую систему, то укрепляемый в зондовом микроскопе образец будет качаться относительно электронного луча, что не позволит исследовать образец методом электронной микроскопии. В таких случаях повышение резонансной частоты сканера остаётся единственной мерой ухода от вибраций.

Определять частоту собственного механического резонанса конструкции микроскопа в целом несложно, разрабатывая её в современном программном пакете типа AutoCAD или SolidWorks. Используя такие рекомендации, как уменьшение длины пьезоэлементов, увеличение их поперечного сечения, уменьшение массы держателей зонда и образца, укрепляемых на концах пьезоэлементов, и, по возможности, исключение последовательных соединений элементов, можно достичь существенного прогресса в повышении резонансных частот, и, как итог, разрешения микроскопа. В случае отсутствия программных возможностей определения резонансов, можно воспользоваться формулами из инженерного курса сопротивления материалов.

Резонансная частота F основной по амплитуде боковой раскачки сканера в виде трубки из пьезоматериала длиной L , внешним диаметром D , внутренним диаметром d и массой m держателя зонда на его конце вычисляется по формуле $F=1/(2\pi\sqrt{(m \times k)})$, где упругость трубки на изгиб $k=L^3/3E \cdot J$, модуль Юнга $E=6.3 \times 10^{10}$ Па для пьезоматериала марки ЦТС-19, а момент инерции сечения $J=0.049 \times (D^4-d^4)$.

Определяющая поле сканирования величина изгиба X в одну сторону кончика пьезотрубки, имеющей один внутренний и четыре внешних электрода, при приложении напряжения V вычисляется по формуле $X=nD_{31}VL^2/(d(D-d))$, где пьезомодуль D_{31} материала ЦТС-19 равен 0,17 нм/В, а коэффициент n равен 0,45 если поле приложено к

одному из четырёх электродов, и равен 0,9 если поле приложено одновременно к двум противоположным электродам в разном направлении. Если пьезотрубка имеет два внешних электрода, применим тот же расчёт, только коэффициент n равен 0,6 если поле приложено к одному из двух электродов, и равен 1,2 если поле приложено одновременно к двум электродам в разном направлении.

Удлинение Z в одну сторону для пьезотрубки с длиной L , внешним диаметром D и внутренним диаметром d , имеющей один внутренний и один сплошной внешний электроды, при приложении напряжения V вычисляется по формуле $Z = D_{31}VL/(D-d)$.

Для последовательной оптимизации конструкции микроскопа обычно требуется много итераций расчётов, и для ускорения этого имеет смысл ввести эти формулы, например, в файл программы электронных таблиц Microsoft Excel. Такой файл для последующей самостоятельной работы с ним можно безвозмездно получить у нас, запросив его по адресам электронной почты, указанным на наших сайтах www.microscopy.su, www.микроскоп.su или www.z-proton.ru.

С помощью такого файла также удобно быстро оценивать резонансные частоты уже имеющегося в наличии зондового микроскопа, что подскажет возможные способы улучшения его характеристик доступными для простого пользователя способами, например, уменьшением массы образца или иглы. Мало кто из пользователей задумывается также об оптимизации диаметра D и длины L платиновой проволоки СТМ-иглы, а ведь от этого сильно зависит её собственная резонансная частота. Она не так уж и велика, и если она ниже, например, 10 кГц, то вряд ли можно ожидать атомного разрешения от микроскопа, т.к. игла будет сильно раскачиваться присутствующими в этом диапазоне частот внешними вибрациями, особенно акустическими вибрациями в случае воздушных микроскопов. Расчёт резонансной частоты F иглы производится по той же формуле, что и для трубки, только момент инерции сечения здесь уже надо считать для круглого стержня по формуле $J = 0.049D^4$, а массу m принимать равной половине массы стержня. Тогда формула с учётом модуля Юнга платины $16,8 \times 10^{10}$ Па и плотности платины $21,4 \times 10^3$ кг/м³ будет иметь следующий вид: $F(\text{кГц}) = 273 \cdot D(\text{мм}) / L(\text{мм})^2$. У иглы диаметром 0,5 мм резонансная частота становится ниже 10 кГц уже при длине больше 3,7 мм, а у иглы диаметром 0,2 мм – при длине больше 2,3 мм. Конечно, не стоит делать СТМ-иглы длиннее, если необходимо атомное разрешение.

Экспериментальная проверка рассчитанных при разработке резонансов элементов конструкции микроскопа обязательна, потому что все эти элементы соединяются между собой. В связи с этим, не всегда можно предугадать и рассчитать, будет ли частота конструкции в целом меньше частот отдельных элементов. Понижение частоты наблюдается всегда, когда механическое соединение элементов последовательное, т.е. они соединяются в цепочку, состоящую хотя бы даже из двух звеньев. Но иногда бывает, что роль последовательного звена играет и основание, особенно если оно не намного превышает габариты отдельных элементов. Основание ошибочно рассматривается в качестве той основы, с которой независимо друг от друга «растут» все элементы.

Экспериментальная проверка обычно выполняется с помощью осциллографа. Очень удобно, если он обладает функцией анализатора спектра и выдаёт информацию об амплитуде частот. На осциллограф подаётся основной выходной сигнал – напряжение с выхода предварительного усилителя туннельного тока в случае СТМ или с выхода усилителя сигналов от фотодиода в случае АСМ. При этом, и СТМ, и АСМ должны быть с включенной обратной связью, которая отслеживает положение зонда относительно поверхности образца. На основании микроскопа крепится вибратор, на который подаётся возбуждающая частота в диапазоне от нижнего предела (в 10 раз ниже предполагаемой резонансной частоты) до верхнего предела (в 2 раза выше предполагаемой частоты). При попадании частоты на основной механический резонанс

осциллограф позволяет наблюдать повышение амплитуды этой частоты в выходном сигнале (до нескольких десятков раз). Нередко попадаются локальные резонансы, которые чаще всего приводят к небольшому повышению амплитуды этих частот в выходном сигнале. В отдельных случаях их также необходимо учитывать. За частоту основного механического резонанса лучше всего принимать самый нижний по частоте резонанс, который нужно пытаться полностью устранить изменением конструкции микроскопа. В качестве вибратора при проверке микроскопа можно использовать любой пьезоэлемент, который либо изгибается, либо сокращается. Одним концом он должен быть хорошо укреплен на основании микроскопа, а на другом его конце должна быть укреплена некоторая масса для возбуждения вибраций головки микроскопа. Она не должна быть большой, чтобы резонансная частота пьезоэлемента не опускалась ниже планируемого верхнего предела частот возбуждения, а пьезоэлемент мог отрабатывать все частоты возбуждения.

Таким образом, из опыта наших разработок и применения СЗМ, акцентировано внимание на одном из важных параметров качества зондовых микроскопов – частоте основного механического резонанса. В докладе даны примерные формулы его расчёта и рекомендации по его оптимизации. Мы выражаем признательность д.ф.-м.н. Ельцову К.Н., заведующему отделом технологий и измерений атомного масштаба ИОФ РАН, за поставленное им условие абсолютно надёжного атомного разрешения в сканере микроскопа GPI-Cryo, которой мы делали в 2005 году, так как именно в этой разработке мы впервые серьёзно прочувствовали актуальность резонансов. Мы также благодарим Чайку А.Н. и Жукова А.А., инициаторов Всероссийского расширенного семинара «Особенности применения сканирующих зондовой микроскопии в вакууме и различных средах - 2019», за приглашение к обнародованию наработанного материала.

1. Г. Бинниг, Г. Рорер, УФН **154**, 261 (1988).
2. Журнал «Электронная промышленность», 1993г., №8, обложка журнала
3. S.A. Kamneva, V.V. Gureev, L.N. Khimchenko, B.V. Kuteev, N.S. Klimov, V.L. Podkovyrov, A.M. Zhitluhin, B.A. Loginov, 34th EPS Conference on Plasma Physics 2007, EPS 2007 - Europhysics Conference Abstracts 2007, p.355-358.
4. А.Л. Суворов, С.В. Рогожкин, А.Г. Залужный, А.А. Алеев, А.Ф. Бобков, С.В. Зайцев, А.В. Карпов, М.А. Козодаев, Б.А. Логинов, О.Н. Макеев, Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2006. № 1 (66). С.3-13.
5. Б.А. Логинов, Физическое образование в ВУЗах **23(4)**, 71 (2017).
6. A.B. Loginov, I.V. Bozhev, S.N. Bokova-Sirosh, E.D. Obraztsova, R.R. Ismagilov, B.A. Loginov, A.N. Obraztsov, Appl. Surf. Sci. **494**, 1030 (2019).
7. В.В. Лепов, А.М. Иванов, Б.А. Логинов, В.А. Беспалов, В.С. Ачикасова, Р.Р. Закиров, В.Б. Логинов, Российские нанотехнологии **3(11-12)**, 149 (2008).
8. Б.А. Логинов, К.Н. Ельцов, С.В. Зайцев-Зотов, А.Н. Климов, В.М. Шевлюга, Приборы и техника эксперимента № **3**, 148 (2007).
9. B.V. Andryushechkin, V.M. Shevlyuga, T.V. Pavlova, G.M. Zhidomirov, K.N. Eltsov, Phys. Rev. Lett. **117**, 056101 (2016).
10. А.П. Дубовой, Б.П. Родионов, С.Д. Егоров, С.П. Мазур, А.В. Коротеев, М.В. Степанов, П.М. Хлюстов, Нанотехника **1(33)**, 91 (2013).
11. Al.A. Zakhidov, A.N. Obraztsov, V.I. Klesch, R. Nanjundaswamy, M. Zhang, S. Fang, R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, Applied Physics A: Materials Science & Processing **88(4)**, 593 (2007).
12. A.B. Odobesco, V.F. Nasretdinova, S.V. Zaitsev-Zotov, B.A. Loginov, V.B. Loginov, Instruments and Experimental Techniques **53**, 461 (2010).

Особенности СЗМ при воздействии внешних физических факторов и протекании химических реакций: опыт Oxford Instruments Asylum Research

В.С. Неудачина

Московское представительство Intertech Corporation, 119049 г. Москва, ул. Крымский Вал, д.3, стр. 2

В докладе обсуждаются последние разработки Oxford Instruments Asylum Research в области сканирующей зондовой микроскопии в различных средах при воздействии таких внешних факторов, как специально генерируемые электромагнитные поля, микроволновое излучение (метод sMIM), подсветка с одновременным изучением электрического отклика (СЗМ в исследовании фотовольтаики), методы исследования пьезоэлектриков (микроскопия пьезоотклика и векторная микроскопия пьезоотклика), а также *in situ* исследования в специальных электрохимических ячейках. Также обсуждаются специальные методы возбуждения колебания кантилеверов для реализации полуконтактного режима в жидкости (традиционно сложной области применения для пьезопривода): магнитный привод iDrive и фототермическое возбуждение кантилеверов blueDrive, а также техническая реализация методов контроля влажности и состава среды в ходе СЗМ исследований.

SPM under application of various driving forces and in the process of chemical reactions: Novel developments by Oxford Instrument Asylum Research

Vera S. Neudachina

Moscow representative office of Intertech Corporation, 3 bldg 2 Krymsky Val st., 119049 Moscow

The presentation discusses the latest developments of Oxford Instruments Asylum Research for scanning probe microscopy in various environments under application of such driving forces as specially generated electromagnetic fields, microwave irradiation (sMIM technique), illumination with simultaneous measurement of electric response (SPM for photovoltaics investigations), piezoelectrics studies (PFM and vector PFM) and *in situ* measurements in special electrochemical cells. Modern methods of cantilever excitation for tapping mode in liquids (a traditionally difficult area for piezodriven application) are also discussed, including iDrive, magnetic excitation, and blueDrive, photothermal excitation; technical aspects of humidity and environment control during SPM studies are covered as well.

Применение магнитно-силовой микроскопии для изучения эпитаксиальных ферро- и антиферромагнитных микроструктур

Л.А.Фоми́н, И.В.Маликов, А.В.Черных

ИПТМ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.6

Методами магнитно-силовой микроскопии и микромагнитных расчетов исследовано магнитное строение эпитаксиальных микро- и наноструктур Fe (001) и Fe (011), изготовленных из пленок, выращенных методом импульсного лазерного осаждения в сверхвысоком вакууме на R- и A- плоскостях сапфира с подслоем Mo с одновременно улучшенными магнитными и электрон-транспортными свойствами. Установлены типы микромагнитных состояний и их трансформация в зависимости от размеров и ориентации структуры относительно осей легкого и трудного намагничивания. Также исследованы двухслойные структуры с антиферромагнетиком (Fe/FeMn), предварительно отожженные в вакууме при температуре, выше температуры Нееля во внешнем магнитном поле для формирования обменной анизотропии в слое антиферромагнетика, приводящей к эффекту обменного сдвига. Найдено, что ось обменной анизотропии направлена вдоль магнитного поля, приложенного при отжиге структур.

Application of magnetic force microscopy for study of epitaxial ferro- and antiferromagnetic microstructures

L.A. Fomin, I.V. Malikov, A.V. Chernykh

IMT RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region., Acad. Ossypian str, 6

The magnetic structure of epitaxial micro- and nanostructures of Fe (001) and Fe (011) made from films grown by pulsed laser deposition in ultrahigh vacuum on the R- and A- planes of sapphire with the Mo seed layer with simultaneously improved magnetic and electron transport properties was studied by means of magnetic force microscopy and micromagnetic calculations. The types of micromagnetic states and their transformation are determined depending on the size and orientation of the structure relative to the easy and hard magnetization axes. Two-layer structures with an antiferromagnet (Fe/FeMn), previously annealed in vacuum at a temperature above the Néel temperature in an external magnetic field to form exchange anisotropy in the antiferromagnetic layer, leading to the effect of exchange bias, were also investigated. It was found that the axis of exchange anisotropy is directed along the magnetic field applied during annealing of the structures.

DOI: 10.26201/ISSP2019.45.557/SPMAPPL.8

Введение

На сегодняшний день, в связи с широким использованием микро- и наноструктур из ферромагнитных металлов и развитием спинтроники, востребованно детальное изучение магнитного строения в планарных микроструктурах. Как известно, магнитное строение поликристаллических и даже некоторых эпитаксиальных планарных структур микронных и субмикронных размеров не всегда регулярно и труднопредсказуемо [1]. В этой связи встает задача изготовления микро- и наноструктур с как можно более совершенным кристаллическим строением и, как следствие, регулярным магнитным строением.

Методами магнитно-силовой микроскопии и микромагнитных расчетов было исследовано магнитное строение эпитаксиальных микро- и наноструктур Fe(001) и Fe(011), изготовленных из пленок, выращенных методом импульсного лазерного осаждения в сверхвысоком вакууме на R- и A- плоскостях сапфира.

Микроструктуры Fe

Из литературы [2] известно, что пленки железа эпитаксиально растут на A-плоскости сапфира с подслоем Mo вдоль направления (011) и имеют одноосную магнитную анизотропию в плоскости с осью легкого намагничивания (ОЛН), образующей угол 35° к базовому срезу. Такие пленки были выращены и из них были изготовлены микроструктуры, магнитное строение которых исследовалось методом магнитно-силовой микроскопии (МСМ). Для расшифровки магнитного строения по полученному МСМ контрасту проводились микромагнитные расчеты с помощью программы OOMMF [3]. МСМ измерения показали существенную разницу в магнитном строении поликристаллических структур, у которых оно нерегулярно, и эпитаксиальных, у которых оно имеет вид регулярных полосовых доменов, намагниченность в которых направлена вдоль ОЛН. Для микромагнитных расчетов в качестве параметров брались табличные величины для объемных кристаллов железа, за исключением энергии анизотропии, для которой была взята формула для кубической анизотропии, на которую накладывается одноосная и две константы анизотропии, измеренные в работе [2] для пленок Fe(011) толщиной 50 нм, выращенных на A-плоскости сапфира с подслоем Mo. Магнитное строение микроструктур Fe(011), ориентированных под углом 35° к ОЛН ранее не исследовалось. Эксперимент показал, что структуры с большим аспектным отношением (отношением длины к ширине, АО) демонстрируют магнитное строение в виде полосовых доменов, однако на их краях появляется субструктура, в то время как для малых АО наблюдаются структуры типа "сороконожек".

На R-плоскости сапфира эпитаксиальные пленки железа, по нашим данным, ранее никто не выращивал. Мы вырастили такие пленки с одновременно улучшенными магнитными и электрон-транспортными свойствами. В отличие от A-плоскости сапфира, пленки железа на R-плоскости растут вдоль направления (001). За счет кубической анизотропии железа, в плоскости пленки располагаются две оси легкого намагничивания вдоль направлений [100] и [001], одно из которых параллельно базовому срезу подложки сапфира. Микроструктуры в форме прямоугольников, ориентированных вдоль базового среза показали магнитное строение, типичное для двухосных структур в плоскости. Для прямоугольников с малым АО наблюдались магнитные структуры типа "diamond", в то время как прямоугольники с большим АО имели структуру Ландау со 180-градусной блоховской доменной стенкой по средней линии. Магнитное строение прямоугольников, изготовленных под углом 45° к ОЛН с малым АО представляет собой последовательность вихрей и антивихрей. Для больших

аспектных отношений реализуется магнитное строение в виде "гармошки". Результаты расчетов подтвердили найденную интерпретацию.

Микроструктуры $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}/\text{Fe}$ (001)

Одним из решений проблемы понижения плотности спин-поляризованного тока переключения магнитных состояний активных элементов в устройствах спинтроники является использование антиферромагнетиков (АФМ) [4]. Также представляет интерес их использование в преобразователях высокочастотных сигналов и, возможно, в спин-инжекционных излучателях и приемниках ТГц излучения [5].

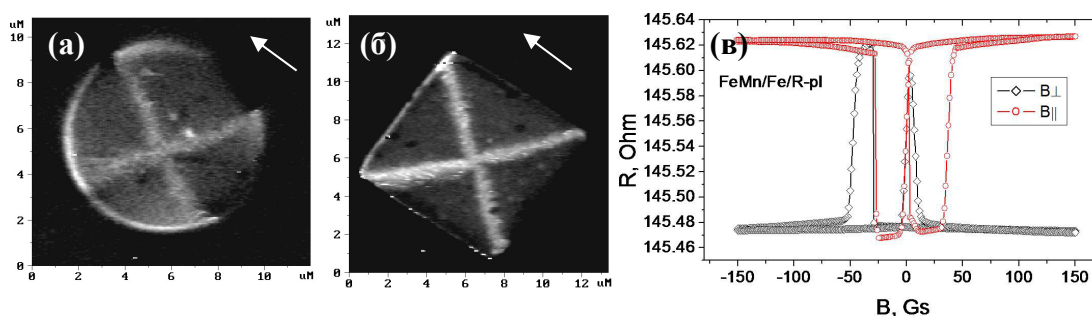


Рис. 1. МСМ изображения микроструктур $\text{FeMn/Fe/Mo/R-sapphire}$ (а, б) и зависимости сопротивления макромостика $\text{FeMn/Fe/Mo/R-sapphire}$ от приложенного магнитного поля в перпендикулярном и параллельном мосту полях (в).

Нами впервые были изготовлены эпитаксиальные микроструктуры Fe/Mo/R-сапфир , $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}/\text{Fe/Mo/R-сапфир}$. Была также разработана технология получения метаматериалов, состоящих из неперколированных ферромагнитных (ФМ) островков покрытых сплошной АФМ-пленкой. В гетероэпитаксиальных ФМ и АФМ структурах были исследованы спин-поляризационные токовые эффекты. МСМ измерения позволили интерпретировать магнитное состояние слоя антиферромагнетика по магнитному контрасту слоя ферромагнетика в эпитаксиальных структурах $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}/\text{Fe/Mo/R-сапфир}$. В процессе изготовления такие структуры отжигались в вакууме во внешнем магнитном поле при температуре выше температуры Нееля, когда антиферромагнетик переходит в парамагнитное состояние, а затем охлаждались. Таким образом в АФМ возникала обменная анизотропия, приводящая к эффекту обменного сдвига кривой гистерезиса. На рис. 1 показаны МСМ изображения микроструктур $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}/\text{Fe/Mo/R-сапфир}$, а также зависимости сопротивления макромостика из такой пленки от магнитного поля, приложенного в плоскости пленки в перпендикулярном и параллельном мосту направлениях. Из МСМ изображений видно, что ось обменной анизотропии направлена вдоль магнитного поля, приложенного при отжиге. Величина поля обменного сдвига, найденная из измерений магнетосопротивления мостика, составила около 25 Э. Эту же величину можно найти из МСМ измерений. Магнитное строение прямоугольника Fe с аспектным отношением 1:2 представляет собой структуру типа "diamond" у которой площадь центрального домена составляет 1/4 от площади всего прямоугольника. У прямоугольников из $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}/\text{Fe}$ вследствие обменного сдвига она несколько больше этого значения. Измерение зависимости площади центрального домена от внешнего поля позволяет найти поле обменного сдвига.

1. A. Hirohata, Y.B. Xu, A.C. Bland, S.N. Holmes, E. Cambril, Y. Chen, F. Rousseaux, J. Appl. Phys. **91**, 7308 (2002).

2. J.Yu, U. Rudiger, A.D. Kent, L. Thomas, S.S.P. Parkin, Phys. Rev. B **60**, 7352 (1999).
3. <http://math.nist.gov/oommf/>
4. A. H. Macdonald, M. Tsoi, Phil. Trans. R. Soc. A **369**, 3098 (2011).
5. Ю.В. Гуляев, П.Е. Зильберман, Г.М. Михайлов, С.Г. Чигарев, Письма в ЖЭТФ **98**, 837 (2013).

Применение триангуляции Делоне для анализа статистических свойств поверхностей с адсорбатами

А.Ю. Аладышкин^{1,2}

¹ *Институт физики микроструктур РАН, 603087, Нижний Новгород, ул. Академическая, д.7.*

² *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д.23.*

Доклад посвящен обсуждению возможностей метода, основанного на триангуляции Делоне, для анализа статистических свойств квазиодномерных и двумерных структур, таких как поверхности с адсорбатами или решетки вихрей в сверхпроводниках. Триангуляция Делоне является хорошо известным методом однозначного разбиения двумерной системы узлов на треугольники, при этом разбиение максимизирует минимальный угол среди всех внутренних углов построенных треугольников. Триангуляция Делоне взаимно однозначно соответствует диаграмме Вороного для того же множества точек. Это позволяет получить данные о длине и ориентации «связей» между соседними узлами, а также о размере областей, приходящихся на один узел, и построить соответствующие функции распределения. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 19-02-00528).

The Delaunay triangulation as an effective method for statistical analysis of surfaces with adsorbates

A.Yu. Aladyshkin^{1,2}

¹ *Institute for Physics of Microstructures RAS, 603087, Nizhny Novgorod, Akademicheskaya str., 7.*

² *N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 603950, Nizhny Novgorod, Gagarin avenue, 23.*

This talk is devoted to the method, based on the Delaunay (or Delone) triangulation, for analysis of statistical properties of quasi-one-dimensional and two-dimensional structures such as surfaces with adsorbates and vortex lattices in superconductors. The Delaunay triangulation is a well-known method of unambiguous splitting of two-dimensional set of nodes into elementary triangles in such a way to maximize the minimum angle of all the angles of the triangles in the triangulation. The Delaunay triangulation corresponds to Voronoi diagram for the same set of nodes. It allows to get information about lengths and orientations of the bonds between neighboring nodes as well as sizes of areas for the single node and to plot the corresponding histograms (i.e. density probability functions). This work is financially supported by the Russian Fund for Basic Research (project 19-02-00528).

Использование скриптовых языков в программе управления СЗМ

А.Г. Темирязов

*Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
пл. Введенского 1, Фрязино, Московская обл., 141190, Россия.*

Программное обеспечение (ПО) является важным элементом работы сканирующего зондового микроскопа (СЗМ). Часто именно ПО определяет функциональные возможности СЗМ. В докладе будут рассмотрены особенности ПО, основанного на использовании скриптовых языков. Подобный подход позволяет пользователям приборов активно участвовать в развитии программы, разрабатывать новые методики, автоматизировать выполнение последовательности процедур.

Use of scripting languages in the SPM control program

A.G. Temiryazev

*Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, Fryazino Branch, Vvedensky sq. 1,
Fryazino, Moscow region, 141190, Russia*

Software is an important element of the scanning probe microscope (SPM). Often it is the software that determines the functionality of the SPM. The report will consider the features of software based on the use of scripting languages. This approach allows users of devices to participate in the development of the program, to develop new techniques, to automate the implementation of a sequence of procedures.

Методы линеаризации устройств нано-позиционирования и сканирования в СЗМ с использованием оптических датчиков и плоских сканеров с симметричным расположением пьезостэков

И.В. Душкин Ю.И. Муратова

«Нано скан технология», 141700, г. Долгопрудный, Московская область, ул. Заводская, д. 7.

Приведено описание недостатков использования как классических емкостных датчиков перемещения в сканирующих зондовых микроскопах (СЗМ), так и дифференциальных емкостных датчиков. Предложено использование оптических датчиков с фурье-интерполяцией в пьезодрайверах СЗМ. Приведен пример реализации предложенной методики в микроскопе «Centur Standard».

Methods of linearization of nanopositioning and scanning devices in SPM, using optical sensors and flat scanners with a symmetric arrangement of piezostacks

I.V. Dushkin, Ju.I. Muratova

"Nano Scan Technology" Ltd., 141700, Dolgoprudnyy, Zavodskaya St., 7.

Description of the drawbacks of using classic capacitive displacement sensors in SPM and nano-positioning and scanning devices are presented. Method of using differential capacitive sensors in SPM and nano-positioning and scanning devices is discussed in details. We present a new method of using optical encoders with Fourier interpolation as displacement sensors in SPM and nano-positioning and scanning devices. The use of a flat scanner with a special design for the purpose of mechanical linearization of nano-positioning and scanning devices and an example of application of the proposed methods in the SPM "Centur Standard" are presented.

Локальная намагниченность магниторезистивных структур, контактирующих с магнитомеченными клеточными комплексами

О.В.Коплак

ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка

Разработка магниторезистивных (ГМС) платформ обеспечивает мощное их применение в клинической диагностике. Гетероструктуры ГМС предложены и применены для измерения концентрации магнитомеченных клеток. Магнитные наночастицы, включенные в биологическую систему, влияют на намагниченность платформы ГМС своим локальным магнитным полем. Представлены результаты мониторинга поверхности датчика ГМС, покрытого белковыми клетками с магнитными метками, связанными с антигеном Anti-LGR5, а также анализ поверхности, покрытой ферромагнитными частицами (MNP), белковыми клетками с частицами $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Осаждение антигена LGR-5, связанного с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, изменяет локальную намагниченность, что детектируется по фазовому и магнитному контрасту на поверхности ГМС платформ. Обнаружен сложный дендритоподобный профиль высушенной биологической структуры в режиме AFM сканирования и распределение магнитных частиц в MFM режиме. Нанесение магнитомеченных клеток вызывает увеличение критического поля переключения и переключение намагниченности верхнего слоя всей платформы.

Работа выполнена при поддержке грантом 3.1992.2017/4.6 в рамках конкурса научных проектов, выполняемых научными коллективами исследовательских центров и (или) научных лабораторий образовательных организаций высшего образования.

Local magnetization of magneto resistive structures with magnetically labeled cell complexes

O.V.Koplak

Institute of Problems of Chemical Physics, 142432 Chernogolovka

The development of magneto resistive (GMR) platforms provides powerful application in clinical diagnostics. The GMR heterostuctures were proposed and applied for measurements of concentration of magnetically labelled cells. Magnetic nanoparticles are incorporated in a biological system and they affect GMR platform magnetization by scattering local magnetic field. Monitoring of the GMR sensor surface covered by protein–magnetic tag complexes bound to the antigen Anti-LGR5 as well as analysis of the surface covered by NPs and cells labelled by $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles has been described. Deposition of the LGR5 stem cells allowed us to reveal complicate a dendrite-like AFM profile corresponding to dried biological structure and MFM scan corresponding to the distribution of magnetic particles. Magnetic scattering field of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ microbeads shifts critical magnetic field of magnetization switching of free layer in magnetoresistive structure.

This work is supported by Ministry of Education and Science of Russian Federation (grant 3.1992.2017/4.6).

DOI: 10.26201/ISSP2019.45.557/SPMAPPL.9

Магниторезистивные структуры на основе CoFeB ферромагнитных слоёв, разделённых тонким немагнитным слоем, привлекают внимание специалистов благодаря широкому разнообразию областей практического применения в новых нишах индустрии сенсоров [1–6], биомедицине, и информационных технологиях [7–8]. Благодаря наличию перпендикулярной магнитной анизотропии и эффекту гигантского магнетосопротивления (GMR) структуры FeCoB/Ta/FeCoB, Pt/Co/Ir/Co/Pt могут применяться не только как спинтронные устройства для сверхплотной записи, но и в качестве высокочувствительных платформ для регистрации микро- и наночастиц на их поверхности, а также биологических объектов (клеток), меченных такими магнитными частицами. Подбор типа ферромагнитных частиц (химический состав наночастиц, их коэрцитивная сила, намагниченность насыщения, кристалличность и форма) необходим для прогнозирования их применения в медицинской спинтронике. Наночастицы на поверхности такого сенсора являются источником неоднородного намагничивания ферромагнитных слоев. Этот отклик, а именно локальное изменение намагниченности можно детектировать с помощью магнитно-силовой микроскопии (MCM).

Целью работы был мониторинг поверхности GMR-сенсора, покрытой белковыми клетками с магнитными метками, связанными с антигеном Anti-LGR5, а также анализ поверхности, покрытой ферромагнитными частицами (NP) с помощью атомно-силовой (АСМ) и магнитно-силовой микроскопии. АСМ- и МСМ-изображения были получены на микроскопе ИНТЕГРА Аура NT-MDT. Использовалась двухпроходная методика в полуконтактном режиме. При сканировании в режиме МСМ измерялся сдвиг фазы, вызванный изменением магнитного поля. Основная идея магнитно-силовой микроскопии заключается в регистрации силового взаимодействия магнитного зонда с магнитным полем исследуемого образца. Сила магнитного взаимодействия F кантилевера и образца определяется формулой $F = \mu_0(q + m \cdot \nabla)H$. Это уравнение оценивает силу взаимодействия между двумя точечными магнитными моментами m_1 и m_2 , находящимися на расстоянии r друг от друга. В случае притягивающего взаимодействия ($\partial F/\partial z > 0$) происходит отрицательный сдвиг фаз, вследствие чего на изображении формируется тёмная зона. В случае отталкивающего взаимодействия ($\partial F/\partial z < 0$), напротив, формируется светлая зона. Поскольку образцы обладали низкой коэрцитивной силой, были использованы слабомагнитные кантилеверы покрытые тонкой пленкой CoCr со следующими характеристиками: длина 225 мкм, ширина 32 мкм, толщина 2,5 мкм, постоянная силы 3 Н/м, резонансная частота 59 кГц. При сканировании в режиме МСМ зонд поднимался на высоту 80 нм. Создание, аттестация и детальное исследование магнитных свойств GMR-платформ FeCoB/Ta/FeCoB (рис. 1) проведено в [9-13].

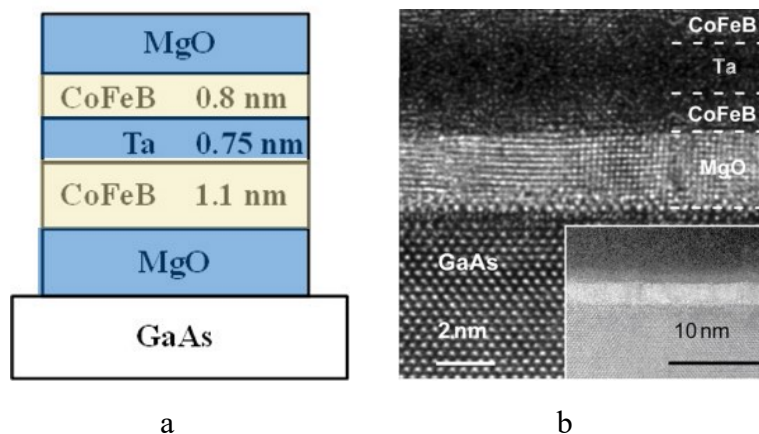


Рис. 1. Спинный вентиль MgO/CoFeB/Ta/CoFeB/MgO/GaAs (a) и его изображение, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) (b).

Стабильные состояния намагниченности для GMR-платформ CoFeB/Ta/ CoFeB и переходы между ними сведены в диаграмму переключения намагниченности H - T (рис. 2). Наборы разрешенных и запрещенных переходов намагниченности различны для температурных диапазонов 2–110 К, 120–170 К и 180–300 К. Пороговые магнитные поля переключения намагниченности и соответствующий тип петли гистерезиса объясняются конкуренцией между межслойной обменной связью, энергией Зеемана и энергетическим барьером перемagnetизации слоя.

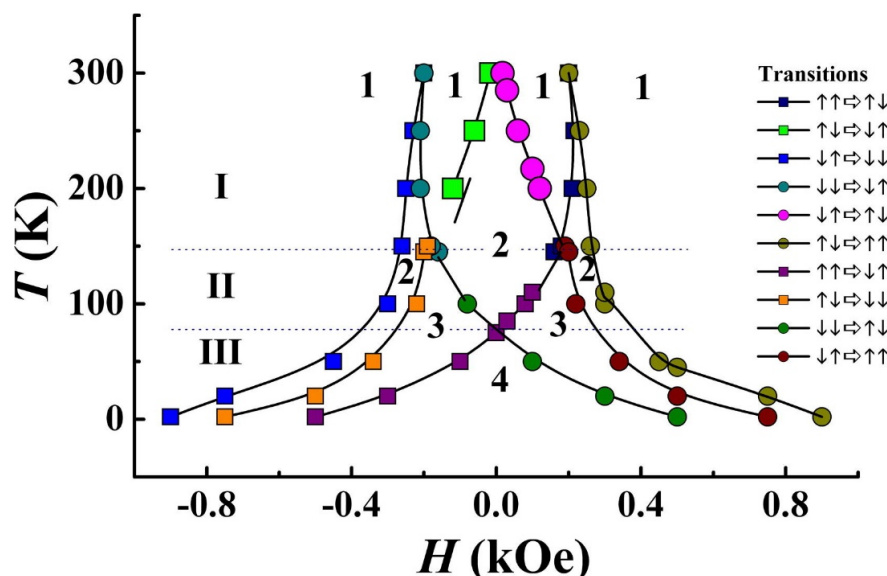


Рис. 2. H - T диаграмма переключения намагниченности GMR-платформы CoFeB/Ta/CoFeB [11].

В [14] показано, что отдельные магнитные наночастицы и их ансамбли вызывают локально неоднородную намагниченность ферромагнитного слоя CoFeB в GMR-платформе CoFeB/Ta/CoFeB. В нашем эксперименте использовались промышленные магнитомеченные комплексы RA Microbeads (Anti-LGR5 Micro) производимые Miltenyi Biotec, которые были сепарированы в колонке MACS. Комплекс LGR5 играет роль рецептора, обеспечивающего модуляцию передачи β -catenin в стволовых клетках [15, 16]. LGR5-позитивные клетки способствуют зарождению и распространению рака в желудке, почках, тонком кишечнике, толстой кишке, волосяном фолликуле, являющимся высокоспецифическим маркером стволовых клеток.

Использовались два типа платформ для нанесения магнитомеченных клеток и отдельно ферромагнитных частиц. Платформа I являлась спиновым клапаном (спиновым сенсором) с двумя магнитными слоями CoFeB, разделенными слоем тантала. Платформа II являлась псевдовентилем, не имеющем разделяющего слоя, а именно: платформа I - MgO(2,5 нм)/CoFeB(1,1 нм)/Ta(0,75 нм)/CoFeB(0,8 нм)/MgO(2,5 нм) и платформа II - MgO(2,5 нм)/CoFeB(1,9 нм)/MgO(2,5 нм). Эти системы были выращены на подложке GaAs магнетронным распылением. Детали условий роста и данные о структурных и магнитных свойствах можно найти в [17-19]. Образцы представляли собой пластинки GMR размером $0,1 \times 2 \times 2$ мм³. Раствор с частицами RA Microbeads в равных количествах помещался на поверхность платформ (рис. 3). Время стабилизации и осаждения составляло 10 мин. Магнитные наночастицы (MNP), производимые Miltenyi Biotec, представляли собой оксид железа Fe₂O₃ размером ~ 10-100 нм. Выделение моноядерных (LNA) клеток из периферической крови здорового донора проводили с использованием стандартного метода градиента плотности («Pharmacia», Швеция) ($\rho = 1,077$ г/см³).

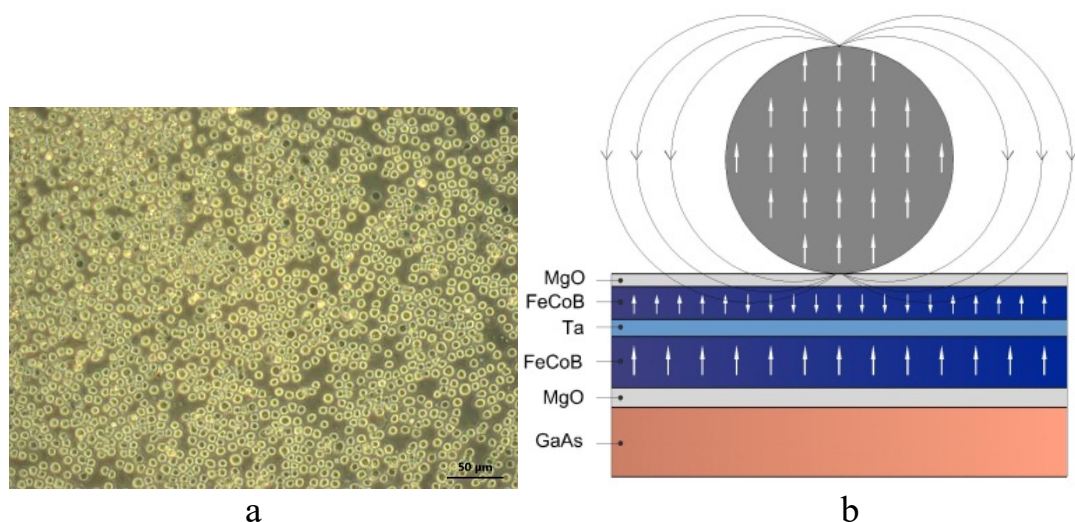


Рис. 3. (а) Изображение клеток, меченных магнитными наночастицами на поверхности платформы I, полученное с помощью оптического микроскопа. (б) Эскиз платформы GMR и магнитного поля рассеяния одиночного ферромагнитного микрошарика.

Жизнеспособность (V) клеток рассчитывали в культурах OLS в комнате Goriaev с трипановым синим, окрашивая мертвые клетки. Общее количество клеток OLS (T) составляет $6,1 \times 10^6$, количество живых клеток (L) составляет $5,92 \times 10^6$, число мертвых клеток (D) составляет $0,18 \times 10^6$, жизнеспособность - 97%. Мононуклеарные клетки (приблизительно $1,55 \times 10^6$ клеток / мл) культивировали в 24-луночной планшете в 1,5 мл свободной от сыворотки среды Iskov (Sigma-Aldrich, США), содержащей 10% человеческий сывороточный альбумин (Microgen, Россия), 2 мМ L-глутамин и 30 мкг / мл гентамицина, в течение 24 часов при 37°C, в увлажненной атмосфере, содержащей 5% CO₂. Через 24 часа после культивирования отношение T , L , D , V для однослойных и двухслойных спиновых датчиков было следующим (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Типы образцов и концентрация магнитомеченных клеток, нанесенных на двух типах платформ GMR.

	Платформа II	Платформа I	Эталонный образец
T	$1,42 \times 10^6$	$1,46 \times 10^6$	$1,52 \times 10^6$
L	$1,38 \times 10^6$	$1,40 \times 10^6$	$1,48 \times 10^6$
D	$0,04 \times 10^6$	$0,06 \times 10^6$	$0,04 \times 10^6$
V	97%	95%	97%

Сканирование поверхности сенсора магнитным кантилевером позволяет выявить роль зарождения фазового превращения, а также определить статистическое распределение частиц и их влияние на общую и локальную намагниченность платформы. Низкий магнитный момент кантилевера предотвращает перемагничивание поверхности кантилевером во время сканирования. Исходная поверхность образцов I и II была гладкой (шероховатость $\sim 0,1$ нм). Каждая платформа сканировалась три раза: начальная поверхность, очищенная ультразвуком (1), поверхность с нанесенными наночастицами (без магнитомеченных клеток) (2), поверхность с высушенными клетками, меченными одними и теми же наночастицами (3). Исследование двухслойной платформы I методами ACM и MCM позволило

выделить отдельные микрошарики (microbeads) [рис. 4а и 4б]. Соответствующие рельефы поверхности представлены на рис. 4с и 4д. Аналогичные сканы были получены для однослойного образца II.

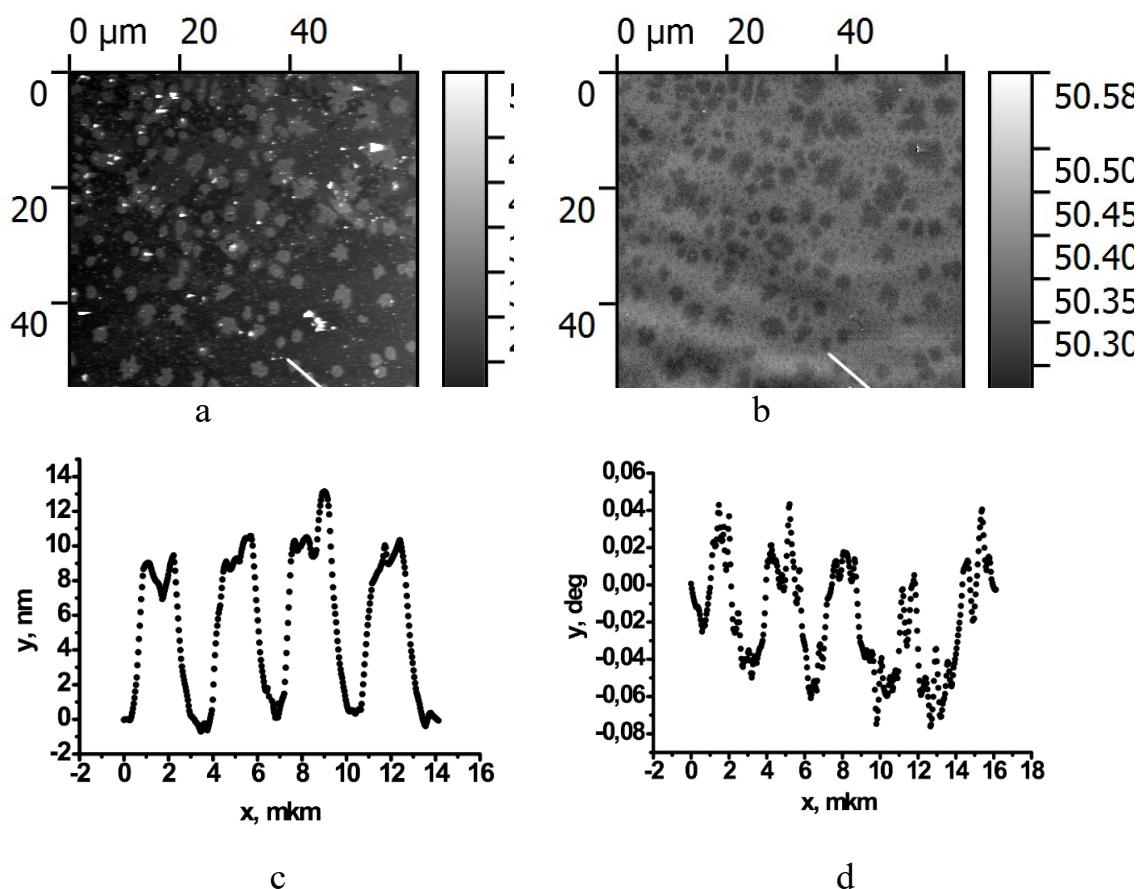


Рис. 4. АСМ (а) и МСМ (б) изображения поверхности GMR-платформы FeCoB с магнитными наночастицами MNP на поверхности. Профили (г) изображений в режимах АСМ (с) и МСМ (д).

Профиль МСМ-изображения типичного одиночного микрошарика (рис. 5) был аппроксимирован методом, предложенным в [20].

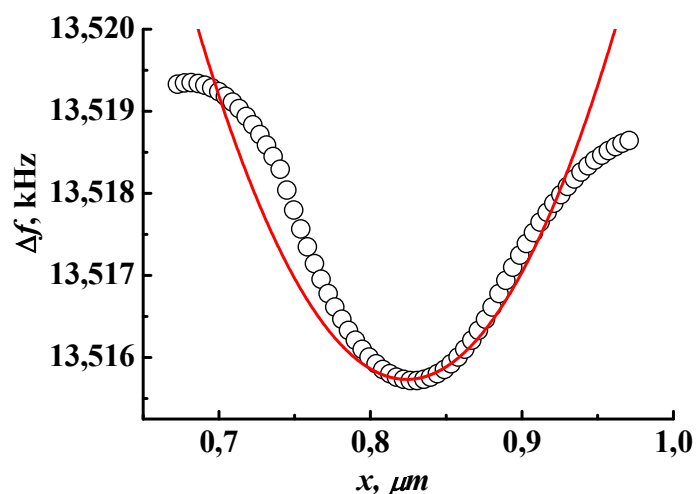


Рис. 5. Профиль МСМ-изображения типичного одиночного микрошарика, нанесенного на платформу I (круги) и его аппроксимация (сплошная линия).

Известно, что сдвиг частоты МСМ-кантилевера Δf пропорционален магнитному моменту m отдельной частицы, помещенной на поверхность [20]:

$$\Delta f = 6\pi M_s d^3 c(h)^{-1} \quad (1)$$

где M_s - намагниченность одной частицы, d - диаметр частицы, h - подъем, $c(h)^{-1}$ - постоянная пропорциональности, определяемая из зависимости $\Delta f(h)$, измеренная для наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ известного размера (50 нм) и с известной намагниченностью. Как было показано в [20], сдвиг частоты достигает своего максимума, когда намагниченность сферической частицы выравнивается вертикально. Оценка магнитного момента одного микрошарика приводит к значениям $m \sim 1.2 \cdot 10^{-13}$ едм = $1.2 \cdot 10^7$ мВ, что соответствует $N \sim 10^7$ спинов на одну частицу. Дипольное магнитное взаимодействие между ферромагнитной поверхностью и магнитными частицами не учитывалось. Это взаимодействие уменьшает эффективное поле рассеяния, измеренное с помощью МСМ. Вторым фактором, уменьшающим эффективное поле рассеяния, является неизвестное распределение и взаимодействие наночастиц внутри одного микрошара. В основном, взаимодействие между частицами уменьшает эффективное поле рассеяния. Таким образом, была получена нижняя граница значения m .

Осаждение антигена LGR-5, меченного теми же микрошариками, позволило выявить сложный дендритоподобный профиль высушенной биологической структуры в режиме АСМ (рис. 6а). На МСМ-изображении (рис. 6б) распределения магнитных частиц в биообъекте не удалось обнаружить.

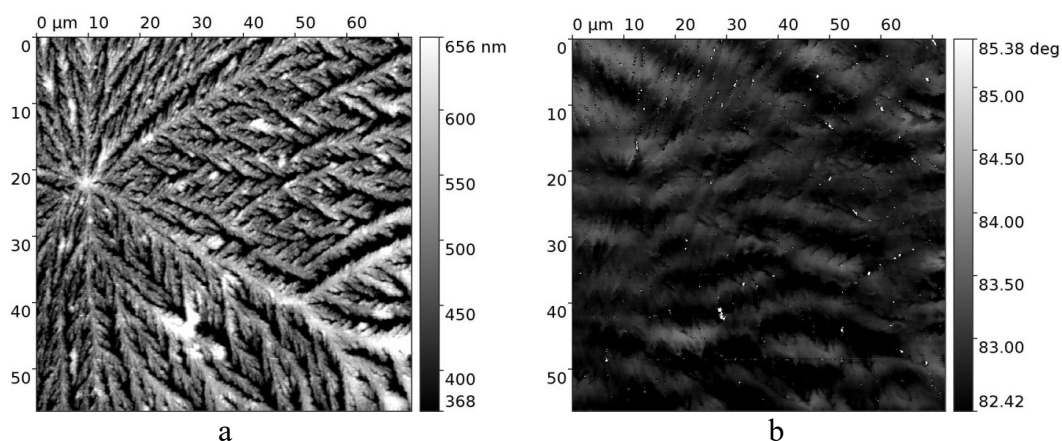


Рис. 6. АСМ (а) и МСМ (б) изображения поверхности образца с магнитомечеными клетками LGR-5 на поверхности GMR-платформы.

Различие изображений, полученных в двух режимах (АСМ и МСМ), указывает на очень специфическую конфигурацию поля магнитного рассеяния, сложную для количественного анализа. Магнитные наночастицы, распределенные в диамагнитных средах, были довольно далеки от магнитного кантилевера. Метод МСМ не смог отличить их поля рассеяния. Поскольку магнитное изображение одного микрошарика не может быть извлечено из МСМ-изображения осажденной клетки, описанные выше эксперименты с наночастицами в отсутствие стволовых клеток являются модельными экспериментами, приводящими к аналогичным изменениям в петле гистерезиса, как в случае осаждения клеток с магнитными частицами. Петли магнитного гистерезиса были получены на магнитометре Quantum Design SQUID MPMS 5XL при комнатной температуре. Магнитный гистерезис двухслойной и монослойной системы при $T = 300$ К до (рис. 7а и 7с) и после нанесения (рис. 7б и 7д) магнитомеченных клеток демонстрирует заметные изменения. Нанесение микрошариков магнитных наночастиц вызывает увеличение критического поля переключения и изменение намагниченности

стабильного состояния платформы I (рис. 7а и 7б). На платформе II появился боковой гистерезис и изменился наклон dM/dH в диапазоне 0,1-0,4 кОе после осаждения микрошариков на поверхности (рис. 7с и 7д). Эти изменения в петлях гистерезиса платформ I и II не могут быть объяснены дополнительным вкладом микрошариков наночастиц. Для подтверждения был проведен проверочный эксперимент с использованием диамагнитного кремния в качестве платформы. Диамагнитный вклад подложки Si был вычтен. Магнитный гистерезис от микрошариков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, закрепленных на поверхности Si не был обнаружен при $T=300\text{ K}$ (рис. 7е), лишь незначительная петля была зафиксирована $T=2\text{ K}$ (рис. 7ф).

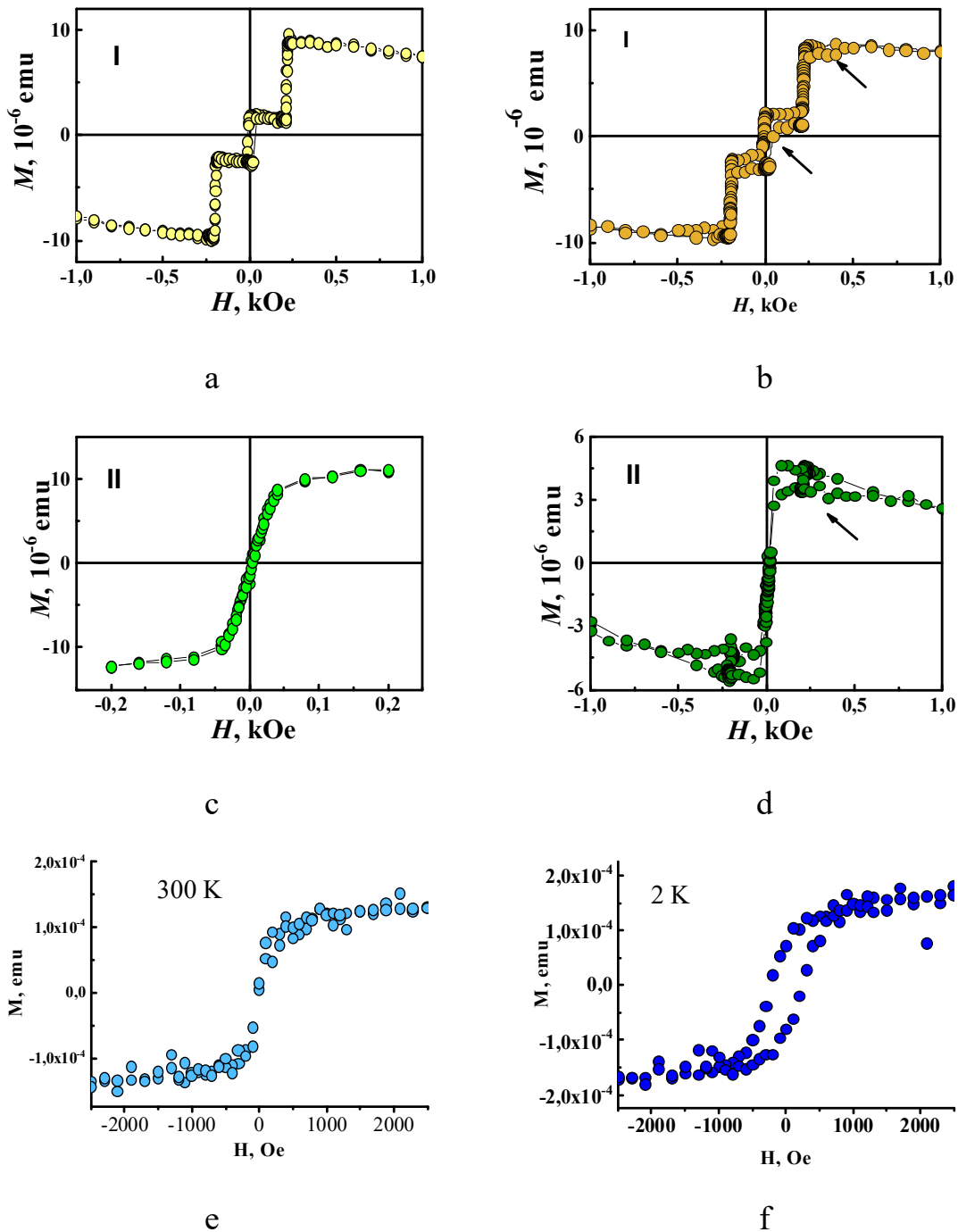


Рис. 7. Магнитные петли гистерезиса двухслойной платформы (I) (а, б) и монослойной системы (II) (с, д) при $T=300\text{ K}$ до и после нанесения ферромагнитных частиц соответственно. Изменения, вызванные осаждением НР, отмечены стрелками. Магнитный гистерезис Si-платформы с нанесенными ферромагнитными частицами при $T=300\text{ K}$ и $T=2\text{ K}$ соответственно (е, ф).

Аналогичные данные о петлях гистерезиса в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наночастиц были получены другими исследователями в [21, 22]. Можно оценить количество частиц NP, включенных в микрошарики $N \sim 6 \cdot 10^{10}$, из намагниченности насыщения $M_s \sim 25$ ед/г, магнитный момент частицы NP равен $m \sim 3,2 \cdot 10^{-15}$ ед. Можно заключить, что изменение петли гистерезиса платформ I и II обусловлено взаимодействием ферромагнитных микрошариков и тонких ферромагнитных пленок, что указывает на возможность применения CoFeB(1,1 нм)/Ta(0,75 нм)/CoFeB(0,8 нм) структур в качестве биосенсоров.

Для объяснения взаимодействия ферромагнитных микрошариков и спиновых вентилей рассмотрим четыре устойчивых состояния M_1, M_2, M_3, M_4 платформы I, приведенные на рис. 8а, которые соответствуют различным комбинациям намагниченностей слоев. M_1 и M_4 соответствуют параллельной ориентации намагниченностей верхнего и нижнего слоев M_U и M_D вдоль и против положительного направления поля H соответственно; M_2 и M_3 соответствуют антипараллельным взаимным ориентациям M_U и M_D . Схематически ориентации изображены на вставках рис. 8а.

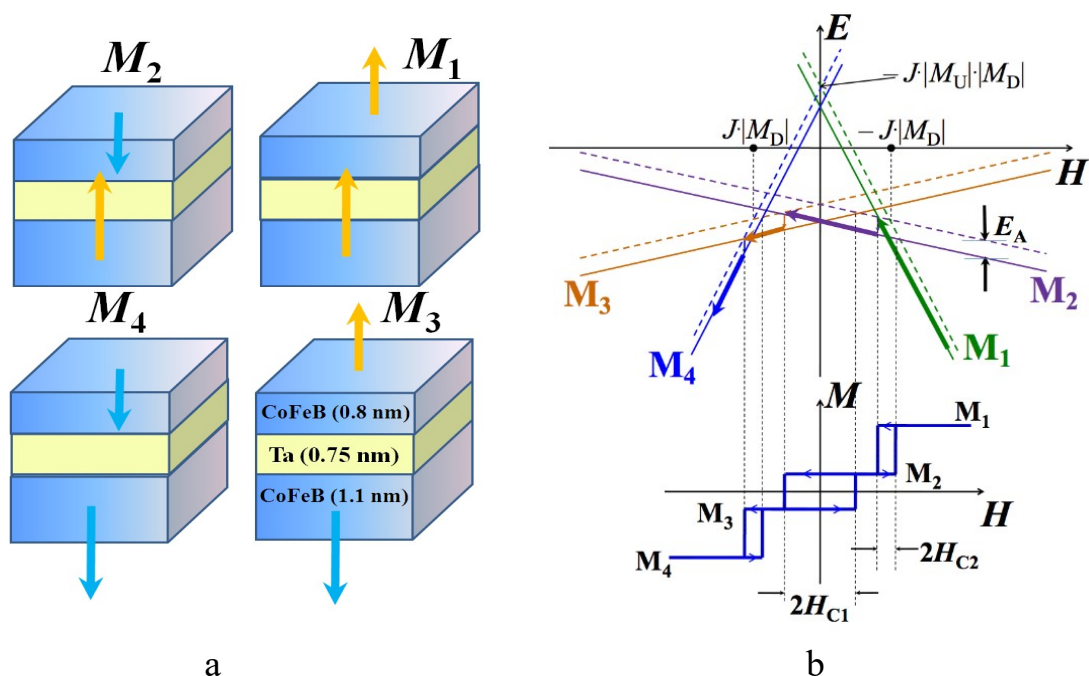


Рис. 8. (а) Схематическое изображение ориентации намагниченности каждого ферромагнитного слоя отдельно. (б) Энергетическая диаграмма и моделирование петель гистерезиса платформы I. На диаграммах сплошные линии отвечают полевым зависимостям зеемановских энергий $E(H)$ для M_1 (зеленый), M_2 (фиолетовый), M_3 (оранжевый) и M_4 (синий) магнитных состояний; штриховые линии являются кривыми для тех же состояний, сдвинутых вверх из-за барьера анизотропии. Поля переходов между состояниями определяются точками, где сплошная линия для предыдущего состояния пересекает пунктирную линию для следующего состояния. Полуширные стрелки указывают траекторию системы для направления разворота в верхнем нижнем поле. Точечные линии указывают на соответствие между критическими точками на энергетической диаграмме и полями переключений на петлях гистерезиса.

Поскольку толщины верхнего и нижнего слоев различны, состояния M_2 и M_3 имеют ненулевое полное намагничивание. Полная карта (диаграмма $T-H$) различных состояний для такой двухслойной системы описана в [11]. Как было показано в работе [11], переключение двухслойной платформы во внешнем магнитном поле

контролируется суммой обменного взаимодействия Гейзенберга между двумя ферромагнитными слоями $E_{EX} = -J \cdot (M_U \cdot M_D)$, зеемановской энергии $E_Z = - (H \cdot M_U) - (H \cdot M_D)$, которая соответствует внешнему магнитному полю, и магнитной анизотропии $E_A = - (K_{US} \cdot S + K_{DS} \cdot S)$, которая отвечает за образование энергетического барьера, разделяющего различные состояния системы. M_U и M_D - магнитные моменты верхнего (свободного) слоя и нижнего (закрепленного) слоя, соответственно. K_{US} и K_{DS} представляют собой константы анизотропии верхнего и нижнего слоев тех же областей S . Зависимости зеемановских энергий от магнитного поля для состояний M_1, M_2, M_3 и M_4 показаны тонкими сплошными линиями на рис. 8b.

Текущее состояние платформы I будет таким, где энергия будет самой низкой. Влияние магнитной анизотропии эквивалентно дополнительному потенциальному барьеру, разделяющему магнитные состояния платформы. Магнитная анизотропия сдвигает энергию состояния вдоль оси E (пунктирные линии на рис. 8b). Система не выходит из текущего состояния (сплошная линия), пока магнитное поле не достигнет порогового значения, достаточно сильного, чтобы преодолеть барьер (разница между пунктирной и сплошной линией).

Учет магнитной анизотропии верхнего слоя K_U и нижнего K_D позволил вычислить пороговые магнитные поля переключения, необходимые для переходов между состояниями M_1, M_2, M_3, M_4 [5]:

$$H_{1-2} = \frac{2 |E_{EX}| - K_U}{2M_U} \quad (2),$$

$$H_{1-3} = \frac{2 |E_{EX}| - K_D}{2M_D} \quad (3),$$

$$H_{2-3} = \frac{K_D}{2(M_U - M_D)} \quad (4),$$

$$H_{2-4} = - \frac{2 |E_{EX}| + K_D}{2M_D} \quad (5),$$

$$H_{3-4} = - \frac{2 |E_{EX}| + K_U}{2M_U} \quad (6),$$

Петля гистерезиса, которая наблюдается для платформы I, зависит от магнитной анизотропии нижнего (закрепленного) слоя. В платформе I его значение превышает пороговое значение:

$$K_D > 2 |E_{EX}| \cdot \frac{M_D - M_U}{M_U} \quad (7)$$

В этом случае петля магнитного гистерезиса содержит три перехода $M_1 \rightarrow M_2$, $M_2 \rightarrow M_3$ и $M_3 \rightarrow M_4$. Соответствующие поля перехода определяются уравнениями (2), (4) и (6) соответственно. Таким образом, магнитный гистерезис спинового вентиля содержит внутреннюю петлю, соответствующую перемагничиванию нижнего слоя и двух внешних петель, соответствующих перемагничиванию верхнего слоя (рис. 7a и 8b).

Критические магнитные поля переключения (CMF) между состояниями M_1, M_2, M_3 и M_4 составляют $H_{1-2} = 211$ Ое, $H_{2-3} = 0$ Ое, $H_{3-4} = -208$ Ое, измеренные с точностью $\pm 2-3$ Ое. Уравнения (2-6) позволили оценить корреляционные барьеры обменной энергии и анизотропии при $T = 300$ К: $T = 300$ К: $E_{EX} = -0.01$ мДж/м², $K_U/S = 0.02$ мДж/м², $K_D/S = 0.04$ мДж/м² для платформы I. Барьеры анизотропии для платформы I составляют $K_u = 41$ эрг/см³ $K_D = 68$ эрг/см³. Осаждение наночастиц на поверхность привело к двум типам изменений, отмеченных стрелками на рис. 7b и 7d:

1) увеличение критического магнитного поля переключения (CMF) H_{2-3} внутреннего гистерезисного контура до 50 Ое на платформе I,

2) внешний вид боковой наружной петли гистерезиса на платформе II. Можно оценить магнитный момент $m \sim 1.2 \cdot 10^{-13}$ ед и количество микрошариков (microbeads) $N = 6 \cdot 10^8$ на платформе I, заменяя новое значение критического магнитного поля переключения CMF ($H_{2-3} = 50$ Ое) в (4).

Это значение в 100 раз выше по сравнению с числом магнитомеченных клеток, обсуждаемых в соответствующем эксперименте (см. Таблицу I). Если принять во внимание константу магнитной анизотропии верхнего и нижнего слоев, уравнение (4) можно использовать для объяснения изменений в критическом магнитном поле H_{2-3} за счет уменьшения намагниченности верхнего слоя M_U , подвергнутого осаждению наночастиц на его поверхность. Поскольку межслойное обменное взаимодействие не может быть чувствительным к осаждению частиц NP, та же самая причина регулирует изменения H_{1-2} и H_{2-3} критического магнитного поля переключения в обратном направлении магнитного поля (см. уравнения (2) и (6)). Платформа II не проявляет никакой внутренней петли, а внешние петли наблюдаются после осаждения частиц NP (рис. 7). Этот факт можно объяснить поворотом намагниченности свободных частиц NP, сопровождающих изменения в области развертки магнитного поля или центров пиннинга, соответствующих микрошарикам. Поля рассеяния частиц NP способны генерировать локальные препятствия и изменять процессы намагничивания в тонкой пленке CoFeB [23, 24].

Таким образом, экспериментально подтверждено влияние магнитомеченных клеток, функционализированных магнитными частицами $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на магнитные свойства спиновых клапанов MgO/CoFeB/Ta/CoFeB/MgO/ GaAs и монослойной системы MgO/CoFeB/MgO/GaAs. Чувствительность поля переключения к частицам составляет $\sim 5 \cdot 10^4$ магнитомеченных клеток на 1 Ое, т.е. достаточно высокая для надежных измерений концентрации клеток. Магнитные поля рассеяния ферромагнитных микрошариков, захваченных клетками, изменяют критическое магнитное поле переключения, контролируемое конкуренцией между магнитной анизотропией, межслойной обменной связью и энергией Зеемана в синтетическом ферримагнетике с перпендикулярной анизотропией. Локальное магнитное поле наночастиц и их влияние на ферромагнитную пленку соответственно оценивались с помощью результатов магнитно-силовой микроскопии. Рассеяние магнитных полей частиц увеличивает магнитное поле переключения GMR-платформы до 240 Ое из-за увеличения намагниченности свободного слоя.

1. L. Cuchet, B. Rodmacq, S. Auffret, R.C. Sousa, I.L. Prejbeanu, and B. Dieny, Sci. Rep. **6**, 21246 (2016).
2. M. Kuteifan, M. Lubarda, S. Fu, R. Chang, M.A. Escobar, S. Mangin, E. Fullerton, and V. Lomakin, AIP Advances **6**, 045103 (2016).
3. S. Alebrand, M. Gottwald, M. Hehn, D. Steil, M. Cinchetti, D. Lacour, E.E. Fullerton, M. Aeschlimann, and S. Mangin, Appl. Phys. Lett. **101**, 162408 (2012).
4. S. Mangin, M. Gottwald, C-H. Lambert, D. Steil, L. Pang, M. Hehn, S. Alebrand, M. Cinchetti, G. Malinowski, Y. Fainman, M. Aeschlimann, and E.E. Fullerton, Nat. Mater. **13**, 286 (2014).
5. G.A. Wang, S. Nakashima, S. Arai, T. Kato, and S. Iwata. J. Appl. Phys. **107**, 09E709 (2010).
6. S. Ikeda, K. Miura, H. Yamamoto, K. Mizunuma, H.D. Gan, M. Endo, S. Kanai, J. Hayakawa, F. Matsukura and H. Ohno. Nat. Mater. **9**, 721 (2010).
7. X. Wang. *Metallic Spintronic Devices*. CRC Press, 274 (2014).

8. R. Valenzuela, J.J. Freijo, A. Salcedo, M. Vázquez and A. Hernando, *J. Appl. Phys.* **81**, 4301 (1997).
9. R. Morgunov, Y. Lu, M. Lavanant, T. Fache, X. Deveau, S. Migot, O. Koplak, A. Talantsev, S. Mangin, *Phys. Rev. B*, **96**, (5), 054421 (2017).
10. R. Morgunov, G. L'vova, A. Talantsev, O. Koplak, S. Petit-Watelot, X. Devaux, S. Migot, Y. Lu, S. Mangin, *Applied Physics Letters*, **110** (21), 212403 (2017).
11. O. Koplak, A. Talantsev, Y. Lu, A. Hamadeh, P. Pirro, T. Hauet, R. Morgunov, S. Mangin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **433**, 91-97 (2017).
12. R.B. Morgunov, G.L. L'vova, A.D. Talantsev, Y. Lu, X. Devaux, S. Migot, Koplak O.V., Dmitriev O.S., Mangin S. *Thin Solid Films*. **640**, 8-13(2017).
13. Talantsev A.D., Koplak O.V., L'vova G.L., Dmitriev O.S., Petit Watelot S., Lu Y., Mangin S., Morgunov R.B. *Physics of the Solid State*. **59**, 1927-1931 (2017).
14. O.Koplak, O.Haziahmatova, L.Litvinova, O.Dmitriev, R.Morgunov, *Superlattices and Microstructures*, **121**, 23-32, (2018).
15. V. Jaks, N. Barker, M. Kasper, J.H. van Es, H.J. Snippert, H. Clevers, R. Toftgård, *Nature Genetics* **40**, 1291–1299 (2008).
16. V. Schonfeldt, H. Krishnamurthy, L. Foppiani, S. Schlatt, *Biol. Reprod.* **61**, 582–589 (1999).
17. B.S. Tao, P. Barate, J. Frougier, P. Renucci, B. Xu, A. Djefal, H. Jaffe's, J.-M. George, X. Marie, S. Petit-Watelot, S. Mangin, X.F. Han, Z.G. Wang, Y. Lu, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 152404 (2016).
18. R. Morgunov, G. L'vova, A. Talantsev, O. Koplak, S. Petit-Watelot, X. Devaux, S. Migot, Y. Lu, S. Mangin, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 212403 (2017).
19. R. Morgunov, Y. Lu, M. Lavanant, T. Fache, X. Deveau, S. Migot, O. Koplak, A. Talantsev, S. Mangin, *Phys. Rev. B* **96**, 054421 (2017).
20. S. Sievers, K. Braun, D. Eberbeck, S. Gustafsson, E. Olsson, H.W. Schumacher, U. Siegner, *Small* **8**, 2675–2679 (2012).
21. A. Zelenáková, J. Kováč, V. Zelenák, *J. Appl. Phys.* **108**, 034323 (2010).
22. M. Tadica, M. Panjanb, V. Damnjanovicc, I. Milosevic, *Appl. Surf. Sci.* **320**, 183–187 (2014).
23. A. Gayen, K. Umadevi, A. Chelvane, P. Alagarsamy, *Mater.Sci. Eng., A* **7**, 2, 1000437 (2018).
24. M. Yamanouchi, A. Jander, P. Dhagat, S. Ikeda, F. Matsukura, Hideo Ohno, *IEEEMagnet. Lett.* **2**, 3000304 (2011).

Исследование локального транспорта и спектроскопии одномерных проводников методиками сканирующей зондовой микроскопии

А.А. Жуков¹, Ch. Volk², A. Winden², H. Hardtdegen³, Th. Schaepers², А.А. Елисеев⁴

¹ ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2

² Peter Gruenberg Institut (PGI-9), Forschungszentrum Juelich, 52425 Juelich, Germany; JARA-Fundamentals of Future Information Technology, Forschungszentrum Juelich, 52425 Juelich, Germany.

³ Ernst Ruska-Center for Microscopy and Spectroscopy with Electrons (ER-C), Forschungszentrum Juelich, 52425 Juelich, Germany.

⁴ Факультет наук о материалах, МГУ им. Ломоносова, 119991 Москва, Россия.

Исследованы особенности локального транспорта в одно- и квазиодномерных структурах методом измерения магнитотранспорта в присутствии сканирующего затвора атомно-силового микроскопа (scanning gate microscopy). Продемонстрировано влияние волн зарядовой плотности, а также прозрачности потенциальных барьеров вблизи интерфейса металл-полупроводник на электронный транспорт в нанопроволоках InAs. Кроме того, показана возможность измерения спектроскопии и работы выхода в углеродной нанотрубке при измерении топографии в режиме тэппинга.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект 17-02-00454а, программ Президиума РАН и в рамках госзадания ИФТТ РАН.

Application of magnetic force microscopy for study of epitaxial ferro- and antiferromagnetic microstructures

А.А. Zhukov¹, Ch. Volk², A. Winden², H. Hardtdegen³, Th. Schaepers², А.А. Eliseev⁴

¹ ISSP RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region., Acad. Ossypian str, 2

² Peter Gruenberg Institut (PGI-9), Forschungszentrum Juelich, 52425 Juelich, Germany; JARA-Fundamentals of Future Information Technology, Forschungszentrum Juelich, 52425 Juelich, Germany.

³ Ernst Ruska-Center for Microscopy and Spectroscopy with Electrons (ER-C), Forschungszentrum Juelich, 52425 Juelich, Germany.

⁴ Department of Materials Science, Moscow State University, 119991 Moscow, Russia.

The peculiarities of local magnetotransport of one- and quasi-one-dimensional structures in presence of charged atomic-force microscope (AFM) tip (scanning gate microscopy) are investigated. The influence of charge density waves and opacity of potential barriers on metal-semiconductor interfaces on electronic transport are presented. Additionally, we show the possibility to measure the density of states and work-function of carbon nanotubes from the topography map in tapping mode of the AFM.

This work is supported by state task of ISSP RAS, Programs of Presidium RAS and Russian Foundation for Basic Researches (project # 17-02-00454a).

DOI: 10.26201/ISSP2019.45.557/SPMAPPL.10

Introduction

Mesoscopic physics has been developed starting from metallic nanowires with diffusive conductivity but with phase coherence length comparable with the size of the structure under investigation [1-5]. Then the focus of interest shifted towards investigation of ballistic regimes of conductivity as soon as objects based on heterointerfaces with extreme high mobility two-dimensional electrons came into play [6]. While new experimental objects such as carbon nanotubes demonstrate ballistic conductivity [7], the most of semiconductor nanowiskers show diffusive one [8-10].

To study conductivity through nanotubes and nanowire two-contact scheme is commonly used [11-12]. The reason for this is the fact of quite fast thermalization of electrons in metallic contact region. Nevertheless, if metallic contacts are narrow (70 nm wide) the thermalisation of electrons is not complete even for CNT [13, 14]. Previously it has been shown the response of electrons on applied magnetic field is strongly dependent on geometry of measurement [15, 16] even in diffusive regime, the only условие is the size if sample under investigation might be of the order of phase coherence length. Thus, the investigation of magnetotransport of semiconductor nanowires as in local, so in non-local geometry should be in the focus of interest.

As in case of two-dimensional electron gas so in one- or quasi-one-dimensional one the modern techniques such as scanning gate microscopy (SGM) mapping are used widely проливая light on the local peculiarities of electronic transport as in ballistic so in diffusive regimes [17-27]. SGM appears to prove itself as a powerful tool with visualization of electron paths in 2D [17-22] and positions of spontaneously organized quantum dots in CNT [28].

The investigation of transport properties if semiconductor nanowires with SGM technique started from Coulomb blockade regime [29], similar to CNT investigations. This regime was realized using the semiconductor quantum dots defined by internal defects of crystal structure of InAs nanowire [29].

Later on, when the quality of nanowire increases the point of interest shifts to investigations of open quantum wires without internal defects and with absence of the tunneling barriers in vicinity of metal-semiconductor interfaces [30]. In these high quality whiskers visualization of expectable UCF patterns was observed as well as standing waves with non-trivial dependence of the wave-length on carrier density concentration and with wave-length laying in the range from 200 nm up to 2 microns [31-34].

This report is dedicated to review of comprehensive investigations of magnetotransport of InAs nanowires using SGM technique as in local so in non-local geometry.

Experimental

In our experiment we study a nominally undoped InAs nanowires grown by selective-area metal-organic vapor-phase epitaxy [35]. The investigated wires have typically a diameter of 100 nm. The wires were placed on an n-type doped Si (100) substrate covered by a 100 nm thick SiO₂ insulating layer. The Si substrate serves as the back-gate electrode. The evaporated Ti/Au contacts to the wire as well as the markers of the search pattern were defined by electron-beam lithography. Two different geometries of metal contact pads are used to realize local and non-local cases. In case of local geometry measurements, the distance between the contacts is 2-3 μm , a scanning electron microscope image of the sample can be found elsewhere [30]. The source and drain metallic electrodes connected to the wire are marked by 's' and 'd'. The electrodes not marked are kept floating. In case of non-local geometry measurements, the distance between the contacts is 140 nm, and the width of the narrow contact is 270 nm [36].

All measurements are performed at a temperature of $T = 4.2$ K. The charged tip of a home-built scanning probe microscope is used as a mobile gate during scanning gate imaging

measurements [37]. All scanning gate measurements are performed by keeping the potential of the scanning probe microscope tip (V_{tip}) as well as the back-gate voltage (V_{BG}) constant. The differential resistance of the wire during the scan is measured in a two-terminal circuit. We use a standard lock-in technique, i.e. a driving AC current with an amplitude of $I_{AC} = 10$ -20 nA at a frequency of 231 Hz is applied, while the voltage is measured by a differential amplifier. A typical tip to SiO₂ surface distance of $h_{tip} = 300$ nm was chosen for the scanning process. The external magnetic field was applied perpendicularly to the wire axis and SiO₂ surface.

Investigations of local electronic transport

Investigations of electronic transport in regime of Coulomb blockade

It is quite convenient to start description of investigations of local electronic transport through the nanowires from Coulomb blockade regime. Generally speaking, such kind of investigations in nanowires are in very close relation to ones made in carbon nanotubes [28]. As in nanotubes it was possible to allocate centers quantum dots in nanowire and calculate the number of them [29]. Besides this direct comparison of transport measurements in non-linear regime and SGM mapping was performed [38]. Both techniques allow to estimate the number of quantum dots nanowire or nanotube divided. In case of two quantum dots analysis can be easily done and the ratio of sizes of quantum dots can be estimated [38]. Beside this, using fine tuning of position of the tip and its potential the regime of negative differential conductance [39] was realized on double dot in InAs nanowire as well [40].

Thus, investigations of peculiarities of local transport properties in nanowires using SGM mapping in Coulomb blockade regime not only reproduced the main results obtained in CNT but somehow extended the different aspects of applications of such technique for study one- and quasi-one- dimensional systems.

Magnetotransport investigations of open high quality quantum wires

It is worth noting the most interest of investigations was focused on magnetotransport measurements of high quality semiconductor nanowires without Schottky barriers in metallic contact regions, open systems [30-34]. The first experiments done on such samples when AFM tip was placed close to SiO₂ surface ($h_{tip} \sim 200$ nm) confirmed that conductance in nanowires is defined strongly on universal conductive fluctuations (UCF) when the phase coherence length is comparable to size of structure (temperature of experiment was $T = 4.2$ K). The character lateral size of such fluctuations in SGM mapping picture was around 250-300 nm and this is in good agreement of spatial resolution of experimental setup [31]. Alteration of the charge density with back gate voltage results in changing of the structure of UCF pattern while the bottom of conductance zone is shifted for more than $10 k_B T$. Thus, the at least somehow stable picture of UCF pattern mapped with SGM was not observed [31].

The situation is essentially different when the tip height is of around 300 nm over SiO₂ surface or higher. The lever arm, namely the ratio of tip to wire capacitance divided by back gate to wire capacitance is less than 0.01. The weak impact interaction regime is realized in this case. Investigation of magnetotransport in this regime in open InAs nanowires of high quality were performed in next set of papers [30-34].

The next important findings were discovered:

1. Standing waves with wavelength from 300nm up to over 1 micron were observed [30].
2. These waves are stable against applied source-to-drain voltage up to values comparable to $k_B T$ ($eV_{SD} \sim k_B T$) [31].
3. It was shown that wavelength of these waves changes in step-like manner with alteration of carrier density [31].

4. It was shown that wavelength of observed standing waves depends on back gate potential (concentration of charge carriers) non-monotonically [30].
5. Standing waves are charged. This change position of nodes and wavelengths depending on external Coulomb potential profile [33].
6. Amplitude of observed standing wave depends on external magnetic field and essential suppression of them occurs at the same values of external magnetic field as quantum weak-localization correction [34]. This fact confirm the standing waves comes from reorganization of conductive electros.
7. Electrons reorganized in standing wave are blocked in nanowire with potential barriers located at metal-semiconductor interface, i.e. near metallic contacts. Thus the number of these electrons can be estimated. At the same time the rest conductive electrons do not feel strong potential barrier, i.e. nanowire for this kind of electrons is an open structure [33].

All these peculiarities can be explained if we assume presence of two types of electrons (two subsystem of electrons). The first one contains electrons of the top subband of transverse quantization, the second one contains all the rest electrons (so-called diffusive sea of electrons) [30]. Details of this model can be found elsewhere [30-34]. Such kind of investigation in external magnetic field in Tesla range are planned be done in nearest future.

The weak impact interaction regime was used for investigation of magnetotransport in open InN nanowires of high quality. Oscillations of Altshuler-Aronov-Spivak were observed. These oscillations were rather stable against alteration of carrier density. Detailed experimental work to investigate these oscillations using SGM will be performed in future.

Investigations of non-local transport of semiconductor nanowires in presence of charged AFM tip

For the first time the visualization of non-thermalized electrons passed under metallic contact has been done in paper [36]. It was shown that effect of decreasing conductivity while tip was placed beside intercontact region was suppressed at magnetic field at least 3 times smaller than ones necessary to suppress weak antilocalization correction in the same nanowire [36]. Such kind of rescaling was observed at different concentration of carrier densities [36].

Generally speaking, the dependence of magnetoresistance on border conditions is quite expecting even in diffusive regime of conductivity the only requirement is the size of the system is comparable with phase coherence length. Additionally, such kind of rescaling has been observed previously in Sn nanowires [15, 16].

Right now there is no well comprehensive theory for explanation such behavior of charge carriers, there is the numerical modelling having quite good agreement to experimental data only [41]. Thus, there is no explicit explanation of such magnetic field "rescaling" for last 30 years.

We may speculate concerning physical picture next way. If charge carrier concentration is low, the small angle scattering is dominated. Thus, the absence of screening in quasi-one-dimensional nanowires the Coulomb interaction is the long range one and it can not be ascribed in standard techniques such as nonlinear sigma model with point like scatters.

In case of such type of scatters the general physical picture becomes slightly different. Well defined channels of preferable conductivity would arise and electrons would pass along them preferring not to scatter in between channels. This picture somehow remains the situation in ballistic regime when well defined channels are made by remote charges in 2D heterojunction [17-20] and electrons prefer to expand along them even the direction of pulse of incoming electrons is different [17-20].

Some difference in effective elastic scattering length in different channels may result in different phase coherence length, which is the scaling length defining character values of magnetic field for weak-localization / weak-antilocalization quantum corrections [42].

Thus, the physical picture would be reformulated and quite a lot of work has been done

already [43-45]. We hope the new experimental data obtained using SGM on high quality semiconductor nanowires in non-local geometry will stimulate theoretical work toward this direction additionally.

Conclusions

Application of SGM technique for investigation of the magnetotransport in semiconductor nanowires allowed us to discover new effects in such structure which were not possible to observe using even the full power of electron lithography and the back gate for alteration of the density of charge carriers only so to attain attention on an effect known at least 30 years applying modern experimental technique and new high quality samples allowing variations of the density of the charge carriers.

1. D. Hoadley, P. McConville, and N. O. Birge, Phys. Rev. B **60**, 5617 (1999).
2. M. Blanter, Phys. Rev. B **54**, 12807 (1996).
3. L. Aleiner and Y. M. Blanter, Phys. Rev. B **65**, 115317 (2002).
4. P. Mohanty, E. M. Q. Jariwala, and R. A. Webb, Phys. Rev. Lett. **78**, 3366 (1997).
5. D. Golubev, A. Zaikin, and G. Schoen, J. Low Temp. Phys. **126**, 1355 (2002).
6. V.A. Altschul, A. Fraenkel, and E. Finkman, Journal of Applied Physics, **71**, 4382-4384 (1992).
7. C.T. White, T.N. Todorov, Nature **393**, 240 (1998).
8. M. Scheffler, S. Nadj-Perge, L.P. Kouwenhoven, M.T. Borgstroem and E.P.A.M. Bakkers, J. Appl. Phys. **106**, 124303 (2009).
9. S. Dhara, H.S. Solanki, V. Singh, A. Narayanan, P. Chaudhari, M. Gokhale, A. Bhattacharya and M.M. Deshmukh, Phys. Rev. B **79**, 121311(R) (2009).
10. S. Estvez Hernandez, M. Akabori, K. Sladek, Ch. Volk, S. Alagha, H. Hardtdegen, M.G. Pala, N. Demarina, D. Gruetzmacher and Th. Schaepers, Phys. Rev. B **82**, 235303 (2010).
11. A. Makarovski, A. Zhukov, J. Liu, and G. Finkelstein, Phys. Rev. B **75**, 241407(R) (2007).
12. Ph. Poncharal, C. Berger, Y. Yi, Z.L. Wang and W.A. de Heer, J. Phys. Chem. B **106**, 12104 (2002).
13. A. Makarovski, A. Zhukov, J. Liu and G. Finkelstein, Phys. Rev. **76**, 161405(R) (2007).
14. G. Gunnarsson, J. Trbovic and C. Schoenenberger, Phys. Rev. B **77**, 201405(R) (2008).
15. V. Chandrasekhar, D.E. Prober and P. Santhanam, Phys. Rev. Lett. **61**, 2253 (1988).
16. V. Chandrasekhar, P. Santhanam and D.E. Prober, Phys. Rev. B **44**, 11203-20 (1991).
17. M.A. Topinka *et al.*, Science **289**, 2323 (2000).
18. M.A. Eriksson *et al.*, Appl. Phys. Lett. **69**, 671 (1996).
19. R. Crook *et al.*, Phys. Rev. B **62**, 5174 (2000).
20. R. Crook *et al.*, J. Phys. Cond. Matter **12**, L167 (2000).
21. K.L. McCormick *et al.*, Phys. Rev. B **59**, 4654–4657 (1999).
22. N.B. Zhitenev *et al.*, Nature **404**, 473 (2000).
23. G. Finkelstein, P.I. Glicofridis, R.C. Ashoori and M. Shayegan, Science **289**, 90–94 (2000).
24. H.C. Manoharan, C.P. Lutz and D.M. Eigler, Nature **403**, 512–515 (2000).
25. T. Jamneala, V. Madhavan, W. Chen and M.F. Crommie, Phys. Rev. B **61**, 9990–9993 (2000).
26. M.J. Yoo *et al.*, Science **276**, 579–582 (1997).
27. L. Gurevich, L. Canali and L.P. Kouwenhoven, Appl. Phys. Lett. **76**, 384–386 (2000).
28. M.T. Woodside and P.L. McEuen, Science **296**, 1098 (2002).
29. A.C. Bleszynski, F.A. Zwanenburg, R.M. Westervelt, A.L. Roest, E.P.A.M. Bakkers and L.P. Kouwenhoven, Nano Lett. **7**, 2559 (2005).
30. A.A. Zhukov, Ch. Volk, A. Winden, H. Hardtdegen, Th. Schaepers, JETP Letters **96**,

- 109-112 (2012).
31. A.A. Zhukov, Ch. Volk, A. Winden, H. Hardtdegen, Th. Schaepers, J. Phys. Condens. Matter **26**, 165304 (2014).
 32. A.A. Zhukov, Ch. Volk, A. Winden, H. Hardtdegen, Th. Schaepers, JETP Lett. **100**, 32-38 (2014)
 33. A.A. Zhukov, Ch. Volk, A. Winden, H. Hardtdegen, Th. Schaepers, JETP Lett. **101**, 628-632 (2015).
 34. A.A. Zhukov, Ch. Volk, A. Winden, H. Hardtdegen and Th. Schapers, J. Phys.: Condens. Matter **29**, 475601 (2017).
 35. M. Akabori, K. Sladek, H. Hardtdegen, Th. Schaepers and D. Gruetzmacher, Cryst. Growth **311**, 3813 (2009).
 36. A.A. Zhukov, Ch. Volk, A. Winden, H. Hardtdegen and Th. Schapers, J. Phys.: Condens. Matter **31**, 415302 (2019).
 37. A.A. Zhukov, Instruments and Experimental Techniques **51**, 130 (2008).
 38. A.A. Zhukov, Ch. Volk, A. Winden, H. Hardtdegen, Th. Schaepers, JETP Letters **93**, 10 (2011).
 39. V. Hung Nguyen, V. Lien Nguyena and H. Nam Nguyen, Journal of Applied Physics **96**, 3302 (2004).
 40. A.A. Zhukov, Ch. Volk, A. Winden, H. Hardtdegen, Th. Schaepers, JETP **155**, 1062-1067 (2012).
 41. H. Baranger, A.D. Stone and D.P. DiVincenzo, Phys. Rev. B **37** 6521(R) (1988).
 42. B. I. Altshuler and A. G. Aronov, in *Electron-Electron Interactions in Disordered Systems*, Ed. by A. L. Efros and M. Pollak (North-Holland, Amsterdam, 1985).
 43. F. Evers, A.D. Mirlin, Rev. Mod. Phys. **80**, 1355 (2008).
 44. P.M. Ostrovsky, I.V. Gornyi, A.D. Mirlin, Phys. Rev. Lett. **98**, 256801 (2007).
 45. A. D. Mirlin, J. Wilke, F. Evers, D. G. Polyakov, P. Woelfle, Phys. Rev. Lett. **83**, 2801 (1999).