

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

---

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

ОРЕШКИН АНДРЕЙ ИВАНОВИЧ

Туннельная микроскопия фазовых превращений поверхности в тонких пленках фуллеренов, системах полупроводник-металл и в аморфных сплавах

Специальность 01.04.10 — физика полупроводников

Диссертация на соискание учёной степени  
доктора физико-математических наук

МОСКВА - 2020

---

## Оглавление

---

<b>Введение</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1. Литературный обзор</b>	<b>22</b>
§ 1.1 Введение . . . . .	22
§ 1.2 Классификация поверхностей твердого тела . . . . .	28
<b>Глава 2. Методика исследований и используемая аппаратура</b>	<b>31</b>
§ 2.1 Сканирующая туннельная микроскопия/спектроскопия . . . . .	31
§ 2.2 Дифракция медленных электронов . . . . .	34
§ 2.3 Низкоэнергетический электронный микроскоп . . . . .	37
§ 2.4 Полевой ионный микроскоп . . . . .	39
§ 2.5 Просвечивающий электронный микроскоп . . . . .	41
§ 2.6 Рентгеновская дифракция . . . . .	42
§ 2.7 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия . . . . .	43
<b>Глава 3. Атомы металлов на поверхности полупроводников</b>	<b>44</b>
§ 3.1 Адсорбция атомов золота на поверхности нитрида галлия . . . . .	44
3.1.1 Введение . . . . .	44
3.1.2 Кристаллическая структура и полярность нитридов эле- ментов III группы периодической системы Д.И. Менделеева	45
3.1.3 Подложки для роста нитридов элементов III группы пери- одической системы Д.И. Менделеева . . . . .	47
3.1.4 Экспериментальная установка . . . . .	49
3.1.5 Поверхностные структуры GaN(0001) . . . . .	54
3.1.6 $\alpha$ - и $\beta$ -фазы на поверхности GaN(0001). Кинетика роста .	57
3.1.7 Особенности спектров туннельной проводимости $\alpha$ - и $\beta$ -фаз на поверхности GaN(0001) . . . . .	68
3.1.8 Краткие выводы . . . . .	70
§ 3.2 Адсорбция атомов висмута на поверхности $7\times 7$ -Si(111) . . . . .	71
3.2.1 Введение . . . . .	71
3.2.2 Образование смачивающего слоя . . . . .	74

3.2.3	Пленки висмута на поверхности кремния. Структурный фазовый переход в эпитаксиально нанесенных пленках висмута с увеличением толщины покрытия . . . . .	76
3.2.4	Краткие выводы . . . . .	82
§ 3.3	Адсорбция атомов натрия на поверхности $7\times 7$ -Si(111) . . . . .	83
3.3.1	Введение . . . . .	83
3.3.2	Низкотемпературные СТМ исследования адсорбции Na на поверхности $7\times 7$ -Si(111) . . . . .	86
3.3.3	Краткие выводы . . . . .	93
§ 3.4	Исследование низкочастотной составляющей спектральной плотности туннельного тока вида $1/f^\alpha$ на поверхности скола кристалла InAs(110) методом СТМ/СТС . . . . .	93
3.4.1	Введение . . . . .	93
3.4.2	Измерения низкочастотной составляющей спектральной плотности туннельного тока . . . . .	98
§ 3.5	Выводы по главе 3 . . . . .	110

#### **Глава 4. Упорядоченные молекулярные структуры на основе фуллеренов и их производных 112**

§ 4.1	Введение . . . . .	112
§ 4.2	Эпитаксиальный рост тонких пленок молекул фуллеренов $C_{60}$ на поверхности $Vi(0001)/Si(111)$ . . . . .	135
4.2.1	Условия эксперимента . . . . .	135
4.2.2	LEEM и СТМ исследования высококристаллических молекулярных пленок фуллерена $C_{60}$ . . . . .	136
4.2.3	Краткие выводы . . . . .	141
§ 4.3	Адсорбция фуллеренов $C_{60}F_{18}$ на кремнии Si(111) . . . . .	141
4.3.1	Введение. . . . .	141
4.3.2	СТМ исследования индивидуальных молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности Si(111)-( $7\times 7$ ) . . . . .	143
4.3.3	Краткие выводы . . . . .	153
§ 4.4	Адсорбция фуллеренов $C_{60}F_{18}$ на кремнии Si(100) . . . . .	154
4.4.1	Условия эксперимента. . . . .	154
4.4.2	СТМ исследования индивидуальных молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности Si(100)-( $2\times 1$ ) . . . . .	155
4.4.3	Краткие выводы. . . . .	158

§ 4.5	Адсорбция фуллеренов $C_{60}F_{18}$ на поверхности Cu(001) . . . . .	158
4.5.1	Введение . . . . .	158
4.5.2	Условия и детали эксперимента . . . . .	159
4.5.3	Исследование молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности Cu(001) . . .	160
4.5.4	Краткие выводы . . . . .	184
§ 4.6	Выводы по главе 4 . . . . .	185
<b>Глава 5. Упорядоченная фаза на поверхности серебра при адсорбции атомов кремния</b>		<b>187</b>
§ 5.1	Введение . . . . .	187
§ 5.2	Упорядоченная и обратимая фаза силицена, насыщенная водородом . . . . .	195
§ 5.3	Выводы по главе 5 . . . . .	205
<b>Глава 6. Фазовые переходы на поверхности объемных металлических стекол</b>		<b>206</b>
§ 6.1	Введение . . . . .	206
§ 6.2	Электронная структура металлических стекол . . . . .	207
6.2.1	Краткие выводы . . . . .	213
§ 6.3	Основные результаты, полученные методами СТМ/СТС, рентгеновской дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии. Возникновение двух поверхностных фаз $Ni_3Nb$ , $Ni_6Nb_7$ и метастабильной реконструкции поверхности $(3 \times 3)\text{-Ni}(111)$ . .	214
6.3.1	Краткие выводы . . . . .	224
§ 6.4	Наблюдение атомной структуры объемных металлических стекол	225
6.4.1	Краткие выводы . . . . .	231
§ 6.5	Выводы по главе 6 . . . . .	232
<b>Заключение</b>		<b>233</b>
<b>Литература</b>		<b>238</b>

---

## Введение

---

**Актуальность темы диссертации.** Со времени изобретения кремниевое полевого транзистора индустрия кремниевой микроэлектроники продемонстрировала впечатляющий рост. Постоянное совершенствование полупроводниковых приборов происходит благодаря изменению технологии производства и конструкции устройств. Так увеличение числа транзисторов, размещенных на кристалле интегральной микросхемы, приводит к возрастанию вычислительной мощности. Это стало возможным благодаря значительному уменьшению размеров транзисторов. Современные интегральные микросхемы содержат несколько сотен миллионов транзисторов и функционируют путем передачи электронного заряда по постоянно уменьшающимся полупроводниковым каналам в пикосекундных временных масштабах. Тенденция уменьшения размеров должна привести к фундаментальным физическим ограничениям, которые помешают дальнейшему прогрессу в этом направлении. Кроме того, когда размер используемых материалов оценивается в нанометровом масштабе, можно наблюдать возникновение на поверхности аномальных атомных структур, обладающих уникальными физическими свойствами, которые отсутствуют в объемном кристалле. В связи с обнаруженными трудностями в дальнейшем развитии микроэлектроники в настоящее время исследуются многочисленные преимущества кремниевой КМОП-технологии. Одним из таких направлений является молекулярная электроника на основе органических материалов. Центральное место в области молекулярной электроники занимает вопрос о движении электронов в одной молекуле, что является значительной экспериментальной и теоретической задачей. Когда молекулы заключены между двумя металлическими электродами, можно говорить о переносе заряда с одной стороны сформированного контакта на другую. Перенос электронов приводит к протеканию тока в противоположном направлении. Основная проблема в измерениях протекающего тока связана со статистическими флуктуациями, присутствующими в спектроскопических данных, полученных от одной молекулы. В общем случае при наблюдении  $n$  молекул величина флуктуаций оценивается  $1/\sqrt{n}$ . Для объемных измерений значение  $n$

очень велико, и колебания, как правило, не важны. Однако для отдельных молекул они могут быть того же порядка, что и измеряемые характеристики, и становятся сопоставимыми с сигналом, регистрируемым в случае переноса заряда. В любом случае вопросы, связанные с переносом заряда, требуют детального изучения свойств интерфейса между адсорбированной молекулой и поверхностью. Кроме того, основные физические принципы, регулирующие рост и кристаллизацию органических тонких пленок, недостаточно понятны. Важным дополнительным мотивом исследования адсорбции органических молекул на поверхности кристалла служит изучение их долговременной стабильности и возможности самоорганизации с формированием упорядоченных покрытий. В таких процессах необходимо учитывать конкуренцию двух взаимодействий: молекула-молекула и молекула-поверхность. Во многом рост органических тонких пленок напоминает эпитаксиальный рост неорганических материалов, и ожидается, что стратегии и концепции, разработанные для этих неорганических систем, послужат руководством для дальнейшей разработки и оптимизации молекулярных тонкопленочных устройств. Наилучшей и наиболее полно изученной моделью для осуществления таких задач служит система металл-полупроводник. Такие контакты находят широкое применение для создания диодов и полевых транзисторов в электронике. Диод Шоттки, созданный на базе контакта металл-полупроводник, является одним из основных элементов современной микроэлектроники. Высокое быстродействие таких диодов определяет их применение в интегральных микросхемах, работающих в области сверхвысоких частот. Новая волна интереса к контактам металл-полупроводник связана с возможностью их применения в приборах на спин-поляризованных носителях [1, 2]. Транспортировка и манипулирование спин-поляризованными электронами или дырками в полупроводниках предлагает огромный потенциал для создания новых устройств, которые сочетают энергонезависимое хранение информации, высокую скорость ее обработки и низкое энергопотребление. Таким образом, несмотря на использование хорошо изученных ранее материалов, спинтроника представляет собой новое направление в электронике. Ключевым моментом в технологии создания контактов металл-полупроводник является формирование наиболее качественной границы раздела. Несмотря на многочисленные исследования в этой области, до сих пор встречаются достаточно противоречивые данные о высоте барьера Шоттки в различных системах, что

может быть вызвано вариацией свойств интерфейса на атомном уровне. Поэтому необходимо изучение геометрических и электронных характеристик интерфейса между нанесенным покрытием и поверхностью кристалла на атомном масштабе и в реальном режиме времени. Анализ полученной информации позволит осуществить прогнозируемое поведение созданных наноструктур. Другим многообещающим направлением будущего развития микро- и наноэлектроники служит использование двумерных материалов, подобных графену. Указанные материалы обладают замечательными электронными свойствами, такими как высокая скорость Ферми и линейный закон дисперсии для электронов вблизи точки Дирака. Однако на сегодняшний день существуют две основные проблемы, предотвращающие широкое использование графеноподобных материалов в микроэлектронике. Первая из них связана с выбором подложки для осуществления эпитаксиального роста двумерных пленок. Помимо реализации хороших эпитаксиальных соотношений, необходимо свести к минимуму взаимодействие между атомами подложки и атомами пленки, чтобы исключить возможное деструктивное влияние подложки на физические свойства выращенного материала. Вторая проблема связана с особенностями электронной структуры графена (силицена), а именно с полным отсутствием (графен) или с малой величиной ширины запрещенной зоны (силицен) в электронном спектре. Для успешного применения таких материалов в электронных приборах требуется возможность контролируемого изменения энергетической щели в зонной структуре материала. Решение указанных проблем позволит качественно улучшить характеристики устройств микро- и наноэлектроники. Вопросы получения новых материалов со специфическими физическими свойствами актуальны не только в области электроники, но и в промышленности с целью создания кристаллических сплавов, обладающих более высокими показателями прочности. С этой точки зрения большой интерес вызывают аморфные металлические стекла (аморфные сплавы), обладающие набором уникальных свойств. Физические и химические свойства таких сплавов существенно отличаются от свойств, присущих обычным металлическим сплавам в кристаллическом состоянии. Они обладают более высокими показателями пластичности, прочности и твердости, но меньшим значением модуля упругости, что связано с более низким значением координационного числа – числа ближайших соседей в атомной структуре. Кроме того, аморфные сплавы демонстрируют высокое значение коррозионной стойко-

сти, что может быть вызвано отсутствием специфических дефектов, характерных для кристаллов. В связи с вышеизложенным, представляется актуальным создание и изучение материалов, обладающих свойствами как аморфных, так и кристаллических сплавов. Одним из способов синтеза таких соединений является процесс частичной кристаллизации аморфных металлических стекол. При этом вариация свойств созданных структур может быть осуществлена путем уменьшения/увеличения таких областей, что возможно путем изменения температуры в окрестности точки кристаллизации. Изучение возникающих при этом фазовых переходов даст необходимую информацию о возможности практической реализации таких структур и вызывает фундаментальный научный интерес. Кроме того, последние теоретические исследования показали, что металлические стекла имеют не случайную, а скорее кластерную структуру, на что указывает их высокая относительная плотность, составляющая 99.5-98 % от соответствующей кристаллической структуры. Размер этих кластеров может колебаться от нескольких ангстрем до нескольких нанометров, и пока нет однозначного ответа, каким образом эти кластеры упакованы. До сих пор остается открытым фундаментальный вопрос о локализации электронов в непериодических системах. Исследование атомной и электронной структуры объемных металлических стекол поможет дать ответ на этот вопрос. Метод сверхвысоковакуумной сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии (СТМ/СТС) активно используемый в ходе представленной работы, является одним из наиболее совершенных методов для изучения свойств поверхности, благодаря своему высокому пространственному разрешению (достигающему 0.01 Å по нормали к поверхности образца и 0.1 Å в плоскости поверхности), возможности наблюдения за изменениями, происходящими на поверхности в реальном времени, способности давать информацию о локальной плотности электронных состояний, зарядовых эффектах и выявлять общие закономерности построения кластерной структуры.

Учитывая современное состояние исследований по созданию и изучению низкоразмерных наноструктур в описанных системах, можно сформулировать цель диссертационной работы.

Целью диссертационной работы является: Характеризация с использованием метода сверхвысоковакуумной сканирующей туннельной микроскопии в реальном режиме времени механизмов, вызывающих структурные фазовые превращения поверхности в нанометровом масштабе, проис-



ходящие в области контакта полупроводник-металл, в аморфных сплавах и тонких органических пленках на основе молекул фуллеренов и их экзопроизводных, и установление физической природы наблюдаемых эффектов.

Для достижения поставленной цели были рассмотрены следующие локальные задачи:

1. Детальное рассмотрение и изучение фазовых превращений поверхности, вызванных кинетически управляемым эпитаксиальным ростом, процессами и механизмами, ответственными за формирование упорядоченных структур путем кластеризации, и структурными фазовыми переходами с возникновением новых аллотропных форм при рассмотрении систем полупроводник-металл с целью создания резкого однофазного интерфейса и его изучения в реальном режиме времени в нанометровом масштабе. Установление роли локализованных зарядовых состояний в туннельных контактах на природу и величину низкочастотной составляющей спектра шума туннельного тока.
2. Выявление фазовых превращений поверхности вследствие миграции атомов фтора из молекул фторфуллеренов и осуществление ее модификации путем управляемого поверхностного травления. Установление роли конкурирующих взаимодействий – между адсорбированной молекулой и поверхностью и между адсорбированными молекулами – на стабильность молекул полярного фторфуллерена  $C_{60}F_{18}$  и на возможность формирования однородного молекулярного покрытия на поверхностях кремния и меди. Установление природы взаимодействия между молекулами фторфуллерена с химически инертными, хорошо упорядоченными пленками  $Vi$  на поверхности  $Si(111)-7\times 7$  и осуществление эпитаксиального роста тонких пленок фуллерена  $C_{60}$  на поверхности  $Vi(0001)/Si(111)$  с параметром решетки, аналогичным параметру для плоскости (111) объемного ГЦК фуллерита.
3. Установление особенностей структурной модификации поверхности силицена при адсорбции на ней атомов водорода и изучение механизма гидрирования в атомном масштабе в зависимости от температуры. Изучение природы взаимодействия как чистого, так и гидрогенизированного силицена с поверхностью  $Ag(111)$ , и анализ электронных

свойств обеих систем.

4. Изучение механизма поверхностной кристаллизации объемных металлических стекол. Выявление фазовых превращений поверхности, возникающих во время кристаллизации аморфного металлического сплава  $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$ , и изучение механизма роста эвтектической структуры с наноразмерными гранеными кристаллами с целью создания наноструктур на основе полной или частичной кристаллизации металлических стекол, сохраняющих свои высокие значения прочности, вязкости и твердости, но обладающих большим модулем упругости.

**Научная новизна:** Научная новизна результатов, представленных в диссертационной работе А.И. Орешкина, состоит в обнаружении и исследовании ряда новых физических эффектов при структурных фазовых превращениях поверхности в тонких пленках фуллеренов, системах полупроводник-металл и в аморфных сплавах, а именно:

- Для создания резкого и однофазного интерфейса предложен новый способ получения поверхности, содержащей одну фазу, с использованием кинетически управляемого роста. Впервые показано, что реконструированная при адсорбции золота поверхность  $\text{GaN}(0001)$  обеспечивает атомно-гладкую морфологию и высокую температурную стабильность, что может быть использовано для проектирования интерфейса «нитрид галлия - гетероструктура» на атомном уровне с заданными свойствами.
- Обнаружено формирование новой аллотропной формы висмута на поверхности  $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ , структура которой существенно отличается от структуры кристаллического  $\text{Bi}$ , и ее трансформация в фазу, типичную для объемного монокристалла  $\text{Bi}$ , при достижении критической толщины выращенной пленки в двадцать ангстрем.
- Установлено наличие сильного отталкивающего взаимодействия между атомами  $\text{Na}$  на поверхности  $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ , расположенными вблизи одного «rest»-атома кремния, и пренебрежимо малого взаимодействия между атомами  $\text{Na}$ , находящимися вблизи различных

«rest»-атомов кремния, что является важным фактором, определяющим образование двумерного газа Na при субмонослойном покрытии поверхности кремния атомами Na при комнатной температуре.

- Впервые продемонстрировано влияние локализованных зарядовых состояний в туннельных контактах на характер степенной зависимости вида  $1/f^\alpha$  для низкочастотных туннельных шумовых спектров.
- Несмотря на слабое взаимодействие молекул  $C_{60}$  с поверхностью  $Bi(0001)$ , что подтверждается пренебрежимо малым переносом заряда между ними, успешно реализована эпитаксиальная структура фуллерена. Осуществлен эпитаксиальный рост тонких пленок фуллерена  $C_{60}$  на поверхности  $Bi(0001)/Si(111)$  с параметром решетки, аналогичным параметру для плоскости (111) объемного ГЦК фуллерита.
- Экспериментально и теоретически продемонстрирована возможность миграции атомов фтора из молекулы фторфуллерена на поверхность кремния с течением времени. Обнаруженный эффект может быть использован для управляемого поверхностного травления и модификации поверхности в нанометровом масштабе.
- Обнаружено, что покрытие поверхности молекулами  $C_{60}F_{18}$  играет критическую роль в создании упорядоченных поверхностных структур. Обнаружено поэтапное и хорошо контролируемое отделение атомов фтора от остова  $C_{60}$ .
- Впервые выявлен структурный переход на поверхности силицена после адсорбции атомов водорода. Отжиг поверхности силицена, адсорбировавшего водород, приводит к изначальной фазе чистого силицена. На атомном масштабе изучен механизм гидрирования силицена. Обнаружен обратимый процесс адсорбции/десорбции водорода без разрушения исходной поверхности.
- Впервые показано методом СТМ, что в аморфных металлических сплавах вариации локальной плотности электронных состояний обусловлены преимущественно многокомпонентностью их состава. Выявлены различные фазовые превращения на поверхности  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$ ,

обусловленные выходом на нее нескольких равновесных фаз, возникающих в процессе кристаллизации аморфного сплава. Обнаружена возможность частичной кристаллизации металлических стекол, что может быть использовано для создания материалов на их основе, сохраняющих свои высокие значения прочности, вязкости и твердости, но обладающих большим модулем упругости.

### Научная и практическая значимость

- Развита комплексный подход для идентификации отдельных атомов, примесных комплексов и дефектов вблизи поверхности, основанный на использовании измерений спектра шума туннельного тока, СТМ-визуализации и сканирующей туннельной спектроскопии, что является новым диагностическим методом.
- Развита методика кинетически управляемого роста, применимая для реализации эпитаксиального роста золота на поверхности нитрида галлия, с целью получения хорошо упорядоченной поверхности, содержащей одну фазу, для создания наиболее качественной границы раздела между металлом и полупроводником, что остается основной проблемой технологии создания диодов Шоттки.
- Возникновение новой аллотропной формы висмута в пленках толщиной менее двадцати ангстрем в виде квазикубической фазы, нетипичной для объемного кристалла, может быть использовано в приложениях, связанных с эпитаксиальным ростом микро- и наноструктур, когда требуется изменение симметрии и/или параметра элементарной ячейки подложки для реализации лучших эпитаксиальных отношений с целью уменьшения межфазной энергии между подложкой и напыляемым покрытием.
- Обнаруженное контролируемое отделение атомов фтора в молекуле  $C_{60}F_{18}$  от остова  $C_{60}$ , дает возможность использовать молекулы фторфуллерена для наноразмерных химических реакций и в качестве источника фтора для контролируемого поверхностного легирования. Выявленный обратимый структурный фазовый переход на поверхности силицена в результате адсорбции/десорбции водорода открывает новые перспективы создания устройств для хранения водорода.

- Обнаруженный процесс частичной кристаллизации аморфных сплавов при температуре ниже температуры кристаллизации может быть применен при разработке новых функциональных материалов на базе аморфных сплавов с сохранением их высокой прочности, вязкости и твердости, но обладающих большим модулем упругости.

### Положения, выносимые на защиту:

1. В результате адсорбции атомов Au на поверхность GaN(0001), обогащенную Ga, формируются как соразмерная с(2×12)-фаза с квазиодномерным характером плотности электронных состояний, так и несоизмерная  $\beta$ -фаза с разупорядоченной двумерной плотностью электронных состояний. Формирование на границе раздела GaN-Au единственной соразмерной структуры возможно с использованием кинетически управляемого роста покрытия поверхности GaN(0001) атомами золота.
2. Рост Bi на поверхности Si(111)-7×7 может происходить с образованием новой квазикубической фазы Bi{012}, структура которой существенно отличается от структуры кристаллического Bi. Новая аллотропная форма висмута реализуется путем ограничения толщины пленки вместо изменения давления или температуры и трансформируется в фазу, типичную для объемного монокристалла Bi(001) при достижении критической толщины в 20 Å.
3. Атомы Na, адсорбированные на поверхности Si(111)-(7×7), способны к формированию двумерного газа или самоорганизующейся нанокластерной матрицы в зависимости от степени покрытия поверхности и температуры.
4. В туннельных контактах с зарядовыми состояниями показатель  $\alpha$  степенного закона  $1/f^\alpha$ , определяющего фликкер-шум, зависит от типа проводимости полупроводника InAs. В случае проводимости n-типа его значение больше над атомом примеси, чем над чистой поверхностью, для проводимости p-типа реализуется обратная ситуация. Появление типичной степенной зависимости для низкочастотных туннельных шумовых спектров связано с внезапным включением

и выключением дополнительного кулоновского потенциала в области туннельного перехода.

5. На поверхности  $\text{Bi}(0001)/\text{Si}(111)$  при росте тонких пленок фуллере-на  $\text{C}_{60}$  реализована эпитаксиальная структура, жестко связанная с ориентацией нижележащей подложки, с параметром решетки, анало-гичным параметру для плоскости (111) объемного ГЦК фуллерита.
6. Атомы фтора из адсорбированной на монокристалле кремния моле-кулы фторфуллере-на  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  способны мигрировать на поверхность  $\text{Si}$  с течением времени даже при комнатной температуре, обеспечи-вая поверхностное травление в нанометровом масштабе.
7. Процесс распада фторфуллеренов на поверхности  $\text{Cu}(001)$  происхо-дит в зависимости от исходного молекулярного покрытия. Адсорб-ция  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  на поверхности  $\text{Cu}(001)$  является многостадийным процес-сом, и покрытие поверхности молекулами  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  играет критическую роль в создании упорядоченных поверхностных структур. Молекулы фторфуллере-на могут быть использованы в качестве источников фто-ра для контролируемых применений поверхностного легирования.
8. Структурный фазовый переход на поверхности силицена после ад-сорбции водорода, заключается в перегруппировке атомов кремния в двух смещенных относительно друг друга по вертикали подрешетках. Отжиг поверхности силицена, адсорбировавшего водород, приводит к изначальной фазе чистого силицена. Механизм гидрирования силице-на заключается в адсорбции семи атомов водорода на элементарную ячейку структуры силицена- $(3 \times 3)$  с изменением ее начальной изгиб-ной конфигурации.
9. Структурная эволюция на объемном металлическом стекле напря-мую визуализирована методом сканирующей туннельной микроско-пии с увеличением температуры. Частичная поверхностная кристал-лизация  $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$  может начинаться при температуре значительно меньшей, чем температура объемной кристаллизации образца. По-верхностная кристаллизация может резко отличаться от объемной вследствие возможной реконструкции поверхности. Рост эвтектиче-ской структуры, состоящей из фаз с различным содержанием  $\text{Ni}$ , со-

проводится формированием на поверхности сплава наноразмерных фасетчатых кристаллов.

### **Обоснованность и достоверность результатов**

Достоверность полученных результатов гарантирована путем многократно проведенных экспериментов с анализом чистой поверхности различными современными методами в условиях сверхвысокого вакуума с высокой точностью на атомных масштабах, сопоставлением данных, полученных различными методами и их согласием с теоретическими расчетами из первых принципов. Представленные в работе результаты неоднократно обсуждались на международных и российских конференциях по вопросам, связанным с изучением физики поверхности и физики конденсированного состояния. Полученные результаты были опубликованы в ведущих международных и российских журналах и отвечают современному мировому уровню исследований. Большинство представленных результатов являются новыми и получены впервые.

**Апробация работы** Результаты работы неоднократно докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях:

- Международные симпозиумы "Nanostructures: Physics and Technology", Санкт-Петербург, Россия, 2004, 2005, 2006, 2007, 2009, 2010, 2014, 2016;
- Международные симпозиумы "Нанопизика и Нанозлектроника", Нижний Новгород, Россия, 2004, 2005, 2013, 2015, 2017, 2019;
- 17-й международный симпозиум "Nanostructures: Physics and Technology", Минск, Белоруссия, 2009;
- "Seeing at the Nanoscale VIII" (Basel, Switzerland), 2010;
- International Conference of Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN), Санкт-Петербург, Россия, 2011;
- Fullerenes and Atomic Clusters Workshop (IWFAC), Санкт-Петербург, Россия, 2007;
- ECOSS-32, 28 aug - 02 sep 2016, Grenoble, France;
- ECOSS-33, 27aug - 1sep 2017, Szeged, Hungary;

- ICASS-3, 17-20 June 2019, Pisa - 3rd International Conference on Applied Surface Science;

Материалы, включенные в диссертацию, неоднократно докладывались на научных семинарах Университета Тохоку (Япония, Сендай), Университета Цинхуа (Китай, Пекин), Института Физики Китайской Академии Наук (Китай, Пекин).

**Публикации** По теме диссертации опубликовано 58 научных работ из которых **30** - тезисы докладов на конференциях, **27** - статьи в ведущих российских и зарубежных реферируемых журналах: "JETP Letters"; "Chemical Physical Letters"; "Phys. Rev. Letters"; "Nano Research"; "Journal of Alloys and Compounds"; "Applied Phys. Letters"; "Journal of Physical Chemistry C"; "Acta Materialia" и одна глава в коллективной монографии. **Основные результаты опубликованы в следующих работах:**

1. A.I. Oreshkin , N.S. Maslova, V.I. Panov, Q.Z. Xue, Kehui Wu, T. Nagao, Tunneling conductivity features of the new reconstructed phases on the GaN(0001) surface, Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики, т. 78, Вып. 9, стр.1068-1072 (2003).  
A.I. Oreshkin , N.S. Maslova, V.I. Panov, Q.Z. Xue, Kehui Wu, T. Nagao, Tunneling conductivity features of the new reconstructed phases on the GaN(0001) surface, Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters, vol. 78, issue 9, pp. 578–582 (2003).
2. J. T. Sadowski, T. Nagao, M. Saito, A. Oreshkin, S. Yaginuma, S. Hasegawa, T. Ohno, T. Sakurai, STM/STS studies of the structural phase transition in the growth of ultra-thin Bi films on Si(111), Acta Physica Polonica A 104, 381 (2003).
3. A.I. Oreshkin, N.S. Maslova, V.I. Panov, I.V. Radchenko, Kehui Wu, Q.Z. Xue and T. Nagao, New Au-induced Reconstructed Phases on the GaN(0001) Surface, Physics of Low-Dimensional Structures, 1/2, pp. 165-171 (2004).
4. K.H. Wu, A.I. Oreshkin, Y. Takamura, Y. Fujikawa, T. Nagao, T. Briere, V. Kumar, Y. Kawazoe, R.F. Dou, Q.K. Xue, T. Sakurai, Step-by-



- step cooling of a two-dimensional Na gas on the Si(111)-(7×7) surface, Physical Review B 70, 195417, (2004).
5. J.T. Sadowski, T. Nagao, M. Saito, A.I. Oreshkin, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Ohno, T. Sakurai, Stability of the quasicubic phase in the initial stage of the growth of bismuth films on Si(111)-7×7, Journal of Applied Physics, 99, 014904 (2006).
  6. A.I. Oreshkin, S.I. Oreshkin, I.V. Radchenko, D.A. Muzychenko, V.N. Mancevich and V.I. Panov, A crystal cleavage mechanism for UHV STM, Review of Scientific Instruments, 77, 116116 (2006).
  7. S.I. Oreshkin, A.I. Oreshkin, I.V. Radchenko, D.A. Muzychenko, V.N. Mancevich and V.I. Panov, In situ cleavage mechanism for semiconductor single crystals for ultra high vacuum scanning tunneling microscope, Instruments and experimental Techniques, Vol. 50, 1, p.129-132 (2007).  
С.И. Орешкин, В.Н. Манцевич, Д.А. Музыченко, А.И. Орешкин, В.И. Панов, И.В. Радченко, Система скола монокристаллов полупроводников *in situ* для сверхвысоковакуумного сканирующего туннельного микроскопа, Приборы и техника эксперимента, №1, стр. 137–140 (2007).
  8. J.T. Sadowski, A.I. Oreshkin, T. Nagao, M. Saito, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Ohno and T. Sakurai, STM/STS studies of the initial stage of growth of ultra-thin Bi films on 7×7-Si(111) surface, International Journal of Nanoscience, Vol. 6, No. 5, 399–401 (2007).
  9. A.I. Oreshkin, R.Z. Bakhtizin, J.T. Sadowski, Y. Fujikawa and T. Sakurai, Formation of highly crystalline C<sub>60</sub> molecular films on Bi(0001)/Si(111) surface, JETP Letters, Vol. 86, No. 8, pp. 522–525 (2007).  
A.I. Oreshkin, R.Z. Bakhtizin, J.T. Sadowski, Y. Fujikawa and T. Sakurai, Formation of highly crystalline C<sub>60</sub> molecular films on Bi(0001)/Si(111) surface, Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики, т.86, № 7-8, стр. 594–597 (2007).
  10. J.T. Sadowski, R.Z. Bakhtizin, A.I. Oreshkin, T. Nishihara, A. Al-Mahboob, Y. Fujikawa, K. Nakajima and T. Sakurai, Epitaxial C<sub>60</sub> thin films on Bi(0001), Surface Science 601, L136-L139, (2007).

11. A.I. Oreshkin, S.I. Oreshkin, S.V. Savinov, N.S. Maslova, D.A. Muzychenko, V.N. Mantsevich, V.I. Panov, P.I. Arseev, Effect of different impurity atoms on  $1/f^\alpha$  tunneling current noise characteristics on InAs(110) surface, JETP Letters, vol. 85, No 1, pp.40-45 (2007).  
A.I. Oreshkin, S.I. Oreshkin, S.V. Savinov, N.S. Maslova, D.A. Muzychenko, V.N. Mantsevich, V.I. Panov, P.I. Arseev, The influence of different impurity atoms on  $1/f^\alpha$  tunneling current noise characteristics on InAs (110) surface, Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики, т. 85, №1, стр. 46–51 (2007).
12. R. Z. Bakhtizin, A. I. Oreshkin, J. T. Sadowski, Y. Fujikawa, and T. Sakurai, Controllable Growth of C<sub>60</sub> Thin Films on Bi(001)/Si(111) Surface, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 16, No. 5-6, pp. 417-423, (2008).
13. R. Z. Bakhtizin, A. I. Oreshkin, J. T. Sadowski, Y. Fujikawa and T. Sakurai, Low dimensional nanostructures and fullerene films on semiconductors surface, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 73, No.1, pp.32-35 (2009).  
Р.З. Бахтизин, А.И. Орешкин, Ю.Т. Садовский, Я. Фуджикава, Т. Сакурай, Низкоразмерные наноструктуры и пленки фуллеренов на поверхности полупроводников, Известия Российской академии наук. Серия физическая, т. 73, № 1, стр. 36–39 (2009).
14. A.I. Oreshkin, R. Z. Bakhtizin, J. T. Sadowski, and T. Sakurai, Epitaxial Growth of C<sub>60</sub> Thin Films on the Bi(0001)/Si(111) Surface, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, Vol. 73, No. 7, pp. 883–885, (2009).  
А.И. Орешкин, Р.З. Бахтизин, Ю.Т. Садовский, Т. Сакурай, Эпитаксиальный рост тонких пленок молекул фуллерена C<sub>60</sub> на поверхности Bi(0001)/Si(111), Известия Российской академии наук. Серия физическая, т.73, № 7, стр. 937-939 (2009).
15. R.Z. Bakhtizin, A.I. Oreshkin, P. Murugan, Vijay Kumar, J.T. Sadowski, Y. Fujikawa, Y. Kawazoe, T. Sakurai, Adsorption and electronic structure of single C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> molecule on Si(111)-7×7 surface, Chemical Physics Letters, 482, 307-311, (2009).

16. V. N. Mantsevich, N. S. Maslova, A.I. Oreshkin, S. I. Oreshkin, D. A. Muzychenko, S. V. Savinov, and V. I. Panov, Effect of Localized Charge States on the Low-Frequency Part of the Tunneling Current Spectrum ( $1/f^\alpha$ ), *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, Vol. 73, No. 7, pp. 886–888 (2009).  
В. Н. Манцевич, Н. С. Маслова, А. И. Орешкин, С. И. Орешкин, Д. А. Музыченко, С. В. Савинов, В. И. Панов, Влияние локализованных зарядовых состояний на низкочастотную составляющую спектра туннельного тока вида  $1/f$ , *Известия Российской академии наук. Серия физическая*, т. 73, № 7, стр. 940–942 (2009).
17. A.I. Oreshkin, R. Z. Bakhtizin, P. Murugan, V. Kumar, N. Fukui, T. Hashizume, T. Sakurai, Initial stage of the adsorption of fluorofullerene molecules on Si Surface, *JETP Letters*, Vol. 92, No. 7, pp. 449–452, (2010).  
A.I. Oreshkin, R. Z. Bakhtizin, P. Murugan, V. Kumar, N. Fukui, T. Hashizume, T. Sakurai, Initial stage of the adsorption of fluorofullerene molecules on Si Surface, *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*, т. 92, № 7, стр. 495–498 (2010).
18. A.I. Oreshkin, S.I. Oreshkin, N.S. Maslova, V.N. Mantsevich, S.V. Savinov, V.I. Panov and D.V. Louzguine-Luzgin, Metallic glass electronic structure peculiarities revealed by UHV STM/STS, *JETP Letters*, issue 94/1, p.58 (2011).  
A.I. Oreshkin, S.I. Oreshkin, N.S. Maslova, V.N. Mantsevich, S.V. Savinov, V.I. Panov and D.V. Louzguine-Luzgin, Metallic glass electronic structure peculiarities revealed by UHV STM/STS, *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*, т. 94, № 1, стр. 58–62 (2011).
19. A. I. Oreshkin, V. N. Mantsevich, S. V. Savinov, S. I. Oreshkin, V. I. Panov, N.S. Maslova, D.V. Louzguine-Luzgin, Direct visualization of Ni-Nb bulk metallic glasses surface: From initial nucleation to full crystallization, *Appl. Phys. Lett.* 101, 181601 (2012).
20. A.I. Oreshkin, V.N. Mantsevich, S.V. Savinov, S.I. Oreshkin, V.I. Panov, A.R. Yavari, D.B. Miracle, D.V. Louzguine-Luzgin, In situ visualization of Ni-Nb bulk metallic glasses phase transition, *Acta Materialia*, 61(14), 5216–5222 (2013).

21. R.Z. Bakhtizin, A.I. Oreshkin, V.N. Mantsevich, S.I. Oreshkin, S.V. Savinov, Scanning Tunneling Microscopy of fluorinated fullerene molecules on silicon surface, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 78, No.1, p.p.34-38 (2014).  
Р.З. Бахтизин, А.И. Орешкин, В.Н. Манцевич, С.И. Орешкин, С.В. Савинов, Сканирующая туннельная микроскопия молекул фторированных фуллеренов на поверхности кремния, Известия Российской академии наук. Серия физическая, т. 78, №1, стр. 54 (2014).
22. Jinglan Qiu, Huixia Fu, Yang Xu, A.I. Oreshkin, Tingna Shao, Hui Li, Sheng Meng, Lan Chen, Kehui Wu, Ordered and Reversible Hydrogenation of Silicene, Physical Review Letters, Vol. 114, p. 126101-1-126101-5 (2015).
23. Oreshkin, Andrey I.; Muzychenko, Dmitry A.; Oreshkin, Sergey I.; et al., Real-time decay of fluorinated fullerene molecules on Cu(001) surface controlled by initial coverage, NANO RESEARCH Vol. 11, Issue 4, pp. 2069-2082 (2018).
24. A.I. Oreshkin, D.A. Muzychenko, S.I. Oreshkin, et al., Fluorinated Fullerene Molecule on Cu(001) Surface as a Controllable Source of Fluorine Atoms, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C Vol. 122, Issue 42, pp. 24454-24458 (2018).
25. S.I. Oreshkin, D.A. Muzychenko, A.I. Oreshkin, V.I. Panov, V.A. Yakovlev, R.Z. Bakhtizin, Study of the Initial Stage of Fluorinated C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> Fullerene Adsorption on the Cu(001) Surface, JOURNAL OF SURFACE INVESTIGATION, Vol. 12, Issue 5, pp. 866-871 (2018).  
С.И. Орешкин, Д.А. Музыченко, А.И. Орешкин, В.И. Панов, В.А. Яковлев, Р.З. Бахтизин, Исследование начальной стадии адсорбции фторированных фуллеренов C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> на поверхности Cu(001), Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 9, стр. 36-42 (2018).
26. R.Z. Bakhtizin, A.I. Oreshkin, D.A. Muzychenko, et al., Studying the Adsorption of Fluorofullerene Molecules on the Surfaces of Solids at the Atomic Scale, JOURNAL OF SURFACE INVESTIGATION, Vol. 13, Issue 1, pp. 14-22 (2019).

- Р.З. Бахтизин, А.И. Орешкин, Д.А. Музыченко, С.И. Орешкин, В.А. Яковлев, Атомно-масштабные исследования адсорбции молекул фторфуллеренов на поверхности твердых тел, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 1, стр. 28–37 (2019).
27. R. V. Belosludov, A. I. Oreshkin, S.I. Oreshkin, D.A. Muzychenko, H. Kato and D. V. Louzguine-Luzgin, The atomic structure of a bulk metallic glass resolved by scanning tunneling microscopy and *ab-initio* molecular dynamics simulation, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 816, 152680 (2020).

### Личный вклад автора

Все экспериментальные результаты, представленные в диссертационной работе, получены автором лично либо при его непосредственном участии. Теоретические расчеты, представленные в диссертации, были выполнены при непосредственном участии автора во всех дискуссиях и обсуждениях. Большая часть научных направлений, представленных в работе, была определена лично автором.

### Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет **293** страницы, из них 237 страниц текста, включая **114** рисунков. Список литературы содержит **483** наименования на 56 страницах.

---

# ГЛАВА 1

## Литературный обзор

---

### § 1.1. Введение

В связи с бурным развитием наноэлектроники и материаловедения в последние годы большой интерес вызывают нетрадиционные, но перспективные направления исследования, связанные с последними успехами в развитии физики поверхности и физики материалов. Фактически тематика данной работы затрагивает три таких области. Первая из них связана с адсорбцией атомов металла на поверхности полупроводников (или с адсорбцией атомов полупроводника на поверхности металлов) и с изучением возникающих границ раздела. Хорошо известно, что в приконтактном слое полупроводника, граничащего с металлом, при разных значениях работы выхода электронов из полупроводника и металла возникает барьер Шоттки. Контакты на основе барьеров Шоттки находят своё применение в полевых транзисторах с высокой степенью электронной проводимости, где контакт затвора требует высоких значений высоты барьера Шоттки для получения стабильного прямого тока и снижения токов утечки. Проблема обеспечения значительной термической стабильности особенно актуальна для устойчивой работы высокоомощных транзисторов, созданных с использованием нитрида галлия и способных функционировать при более высоких температурах по сравнению с аналогичными устройствами на базе кремния. На сегодняшний день в литературе имеется общепризнанное несоответствие величин высоты потенциального барьера Шоттки в случае изучения системы металл-полупроводник различными методами, что в реальности может быть обусловлено флуктуацией структуры локального интерфейса на атомном масштабе. Например, благодаря различным механизмам формирования высота барьера Шоттки варьируется от 1.0 эВ до 1.4 эВ в случае хорошо изученной системы Au/GaN, тогда как теоретическое значение составляет всего 1.08 эВ. Диоды Шоттки, созданные на основе барьера металл/полупроводник, имеют большое научное и технологическое значение ввиду своего широкого использования в энергетиче-

ских приложениях из-за их низкого напряжения при включении, емкости и времени восстановления. Так, многообещающим кандидатом для создания солнечных батарей следующего поколения является система, созданная путем формирования пленок графена на поверхности кремния [3]. Контакты графен-полупроводник также проявляют выпрямляющие свойства, и в этом отношении они ведут себя точно так же, как «обычные» контакты металл-полупроводник, образуя барьер Шоттки. Стандартная модель высоты барьера Шоттки-Мотта определяет ее как разницу между работой выхода металла и энергией сродства к электрону полупроводника [4]. В модели идеального контакта барьер Шоттки между металлом и полупроводником с n-типом проводимости может быть реализован в случае, когда работа выхода электрона из металла больше работы выхода электрона из полупроводника. Высота барьера в этом случае определяется смещением «вверх» максимума зоны проводимости полупроводника относительно уровня Ферми металла на границе раздела. В случае полупроводника с p-типом проводимости барьер Шоттки реализуется в случае, когда работа выхода электрона из полупроводника больше работы выхода электрона из металла. Соответственно высота потенциального барьера определяется смещением «вниз» энергии максимума валентной зоны относительно уровня Ферми металла на границе раздела. Экспериментально высота барьера Шоттки должна увеличиваться с увеличением работы выхода из металла, и сумма высот барьеров для диодов n-типа и p-типа, изготовленных в аналогичных условиях из одного и того же металла, должна быть эквивалентна ширине запрещенной зоны полупроводника [5]. Чтобы получить более точный прогноз, необходимо добавить другие эффекты, такие как силы изображения, индуцированные металлом энергетические состояния внутри запрещенной зоны и дефекты интерфейса, которые могут быть чувствительны к процессу изготовления [6]. Дополнительный интерес к проблеме адсорбции атомов металла (полупроводника) на поверхности полупроводника (металла) вызывает возможность создания двумерных атомных структур, применимых в устройствах микро- и наноэлектроники, с необычными и хорошо определенными электронными свойствами. Так, например, исследования адсорбции благородных металлов на поверхности Si(111) открыли новую технологическую эру в области микропроцессоров, миниатюризации компонентов и печатных плат. Первоначально значительное число работ было посвящено адсорбции Ag [7–10] и Au [11–14] на Si.

Понимание основ зонной структуры, нуклеации, режимов роста и температурных отношений при адсорбции атомов Ag и Au на Si(111) оказалось полезным для интерпретации результатов для системы Cu-Si, используемой в полупроводниковой промышленности. Свойства этой системы также были независимо изучены в ряде исследований. В работе [15] методами электронной Оже-спектроскопии и дифракции медленных электронов был исследован механизм диффузии Cu вдоль атомарно-чистой поверхности Si(110) в диапазоне температур 500–650°C. Было показано, что перенос меди вдоль поверхности кремния осуществляется путем ее диффузии через объем кремния и сегрегации атомов меди на поверхность в процессе диффузии. Получены зависимости эффективных коэффициентов диффузии Cu вдоль поверхности Si(110) от температуры. В работе [16] сообщается о новом способе выращивания сверхтонких эпитаксиальных пленок меди (Cu) (толщиной до 150 нм) при комнатной температуре окружающей среды на пластинах Si(001), покрытых природным оксидом, без какого-либо предварительного химического травления или плазменной очистки подложки. Он состоит из одностадийного процесса осаждения с использованием мощного импульсного магнетронного распыления (high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS)) и смещения подложки. Для напряжения смещения -130 В при постоянном токе подложки с применением HiPIMS наблюдался гетероэпитаксиальный рост Cu/Si, следуя ориентации Cu(001)[100]/Si(001)[110]. В результате эпитаксии морфология поверхности Cu имеет правильную структуру, состоящую из бугорков квадратной формы с боковым размером, обычно равным 150 нм. Вопросы, связанные с адсорбцией полупроводников на поверхности металлов, также получили дополнительный стимул к изучению в связи с возможностью создания двумерных кристаллов, подобных графену [17]. Еще в двадцатом веке существовало твердое убеждение, что двумерные кристаллы термодинамически неустойчивы и не могут существовать. Согласно теории, нарастающий вклад тепловых флуктуаций в решетках низкоразмерных кристаллов должен приводить к такому смещению атомов, что они становятся сравнимыми с межатомными расстояниями при любой конечной температуре [18]. На текущий момент были предприняты разнообразные попытки вырастить двумерные кристаллы с применением однослойных покрытий кремния [19], германия [20, 21], бора [22], олова [23], фосфора [24]. Создание таких двумерных материалов в атомном масштабе позволит осуществить



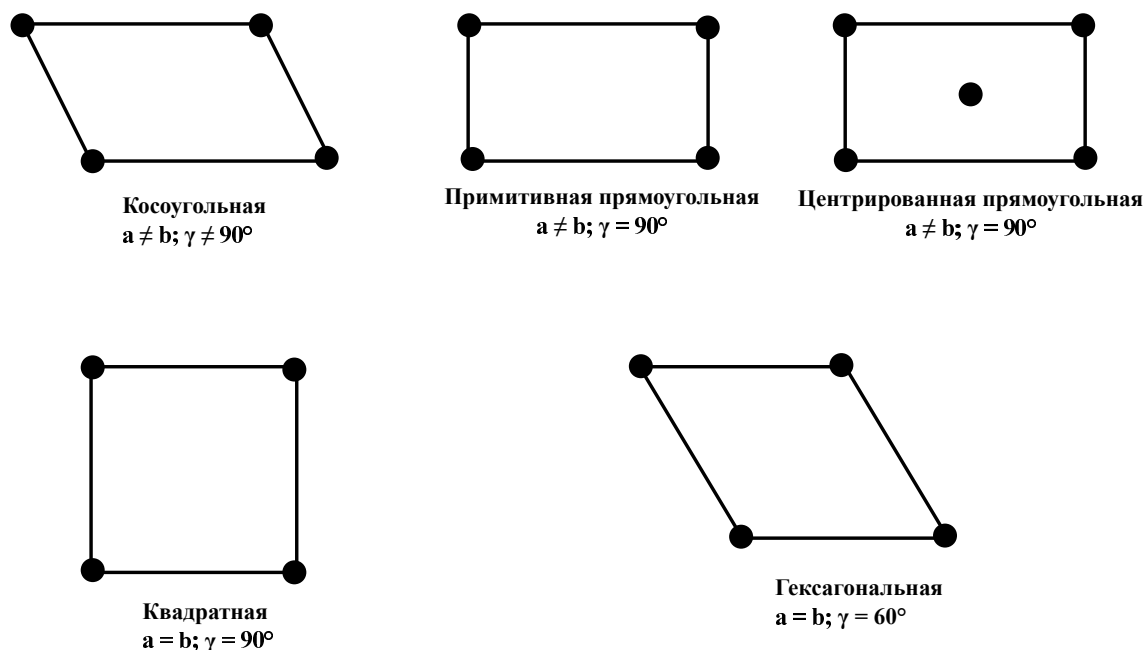
разработку устройств, обладающих уникальными физическими свойствами, а применение внешних периодических потенциалов даст возможность манипулировать их электронной зонной структурой. Даже незначительная часть данных по адсорбции атомов металла (полупроводника) на поверхности полупроводников (металлов), приведенная в литературном обзоре, показывает технологическую значимость таких процессов для формирования устройств микро- и нанoeлектроники. В связи с вышесказанным, детальное изучение характеристик интерфейса полупроводник-металл на атомном уровне и возникающих при этом фазовых переходов вызывает значительный интерес. Таким образом, описанные в главах 3 и 5 исследования представляются актуальными и значимыми. Вторая часть работы, связанная с формированием упорядоченных молекулярных структур на основе молекул фуллеренов и их производных, изложена в главе 4. Улучшение характеристик электронных устройств за последние полвека в значительной степени обусловлено миниатюризацией их компонентов. Тем не менее, уменьшение размеров в существующих технологиях на основе кремния в конечном итоге приведет к неизбежному пределу. Каким может быть процесс дальнейшего развития при увеличении наших потребностей? Один из ответов—это изготовление молекулярных электронных компонентов. В данном случае использование отдельных молекул представляет собой предел миниатюризации. Поэтому необходимо лучшее понимание свойств переноса заряда молекул. Многие вопросы были разрешены с момента появления в 1974 году первоначального предложения [25] о том, что молекула может действовать как выпрямитель. Позднее в работе [26] было показано, что реализация такого предположения была «где-то между научной фантастикой и современным состоянием развития», и действительно, первые попытки измерения переноса заряда через отдельные молекулы [27, 28] были осуществлены лишь в середине 1990-х годов. Концепция движения электронов через отдельные молекулы представлена в двух разных формах. Первая связана с переносом электрона, несущего заряд, с одного конца молекулы на другой [29]. Второе явление тесно связано с переносом молекулярного заряда и включает в себя ток, проходящий через одну молекулу, расположенную между электродами [30, 31]. Оба явления тесно связаны. В попытках их изучения возникает один и тот же фундаментальный вопрос: как электроны движутся через молекулы [32]? Понимание движения электронов в одной молекуле и через нее занимает центральное место в обла-

сти молекулярной электроники, но представляет собой значительную экспериментальную и теоретическую проблему. Органические молекулы также находят большое применение в нанотехнологиях, которые могут оказать существенное влияние на процесс изготовления полупроводниковых устройств. Трудная, но интересная задача состоит в том, чтобы использовать размер и форму молекул для достижения химической реакции в наномасштабных размерах. В последнее время было предпринято много попыток достичь наномасштабных размеров при изготовлении устройств с помощью локального зонда сканирующего туннельного микроскопа на наноразмерном уровне путем удаления атомов [33], выращивания самосборных квантовых точек [34–36] и конструирования металлических проводов нанометрового размера [37] на полупроводниковых поверхностях. Определенные молекулы могут играть важную роль в нанотехнологическом процессе, потому что их размеры находятся на том же масштабе длины, что и наноструктуры. Примером такого подхода является использование углеродных нанотрубок для создания полевых транзисторов [38], или молекулы высокофторированного фуллерена ( $C_{60}F_x$ ,  $x=42-48$ ), адсорбированные на поверхности Si(111)- $7\times 7$ , которые действуют как «наноразмерные фторсодержащие емкости», поскольку они реагируют с поверхностью уникальным способом, оставляя атомы фтора следом за собой, перекачиваясь по поверхности Si. Оставленные атомы фтора локализованы в радиусе  $\sim 6.5$  нм от адсорбированных молекул, поскольку при комнатной температуре не происходит миграции атомов адсорбированного фтора. Соответственно, объекты, выбранные для исследований и описанные в главе 4, представляют реальный практический интерес. Третья область исследований, затронутая в данной работе, связана с диагностикой, изучением поверхностных структур и фазовых переходов на поверхности объемных металлических стекол. Металлические стекла были обнаружены случайно в 1960 году при изучении повышенной растворимости металлических сплавов путем быстрой закалки [39]. В дополнение к научному интересу, вскоре было обнаружено, что металлические стекла обладают привлекательными магнитными свойствами, что привело к значительным коммерческим усилиям. К началу 1980-х годов металлические стекла были коммерциализированы для использования в высокоэффективных сердечниках силовых трансформаторов. Это остается их крупнейшим приложением с более чем одним миллионом трансформаторов по всему миру. Эффективность преобразова-

ния энергии достигает 99.3%, по сравнению с примерно 97% для лучшего кристаллического материала сердечника. За последние 30 лет были найдены также другие области их применения, такие как силовая электроника, кондиционирование и телекоммуникации [40]. Недавно было показано, что однородные аморфные оксиды, формирующиеся на поверхности объемных металлических стекол Ni-Nb, имеют аморфную структуру без дефектов в виде границ зерен, присущих кристаллам, по которым может происходить утечка электрического тока. Они демонстрируют полупроводниковые свойства, и их проводимость меняется от электронной к дырочной после отжига [41]. Данный материал соответствует диоду Шоттки с весьма низким обратным током, проводимостью которого можно управлять отжигом в кислороде. Отсутствие дефектов, таких, как вакансии и границы зерен, дает другие привлекательные свойства металлических стекол для коммерческого использования, такие, как хорошая коррозионная стойкость (покрытия для безопасных бритв), исключительная усталостная стойкость (шарниры для микрозеркал, используемых в цифровых проекторах) и высокий предел упругости (пружины для микроэлектромеханических устройств, таких как акселерометры). В последнее время была создана обработка аморфных металлов в переохлажденном жидком состоянии, позволяющая выдувное формование деталей сложной формы [42]. Быстрая, пластичная обработка металлических деталей сложной формы является потенциально революционной возможностью, и вызывает интерес со стороны крупных корпораций, таких как Apple. Такие специализированные приложения основаны на тщательном контроле свойств, что обычно требует хорошего описания атомной структуры. Поэтому удивительно, что сегодняшний уровень коммерческого внедрения аморфных сплавов был достигнут без детального знания их атомной структуры, попытки изучения которой начались несколько позже. Экспериментальные работы, посвященные изучению микроструктуры объемных металлических стекол, большей частью были представлены рентгеновской дифракцией, дифракцией нейтронов, просвечивающей электронной микроскопией [43–46]. В недавнем исследовании [47] теоретически была разработана модель путем построения эффективно упакованных атомных кластеров, а затем эффективного заполнения пространства этими кластерами. Эта модель дает простую физическую картину происхождения ближнего и среднего порядка в металлических стеклах. Интерес к атомной структуре аморфных сплавов вызван также возможностью создания

на их основе композитных материалов, обладающих физическими свойствами как аморфных (прочность, износостойкость и пластичность), так и кристаллических сплавов (модуль упругости). Такие соединения возможно синтезировать, создавая области частичной кристаллизации в аморфных сплавах. В связи с этим также интересен фундаментальный вопрос о развитии областей кристаллизации в объемных металлических стеклах. Какая кристаллизация первична, поверхностная или объемная? Происходит ли расслоение фаз в процессе кристаллизации? Ответы на эти вопросы можно получить, имея детальную информацию об атомной структуре аморфных сплавов. Поэтому вопросы, связанные с формированием структуры аморфных металлических сплавов при затвердевании и ее эволюцией при последующем нагреве, выглядят весьма актуальными, и требуют детального всестороннего исследования.

## § 1.2. Классификация поверхностей твердого тела



*Рис. 1.1. Пять возможных двумерных решеток Браве*

В связи с тем обстоятельством, что все исследования, проведенные в рамках представленной работы, так или иначе затрагивают процессы, происходящие на поверхности, кажется уместным представить в этом параграфе краткую информацию, принятую для характеристики поверхности. В дальнейшем, говоря о структуре поверхности, будем иметь в виду структуру твердого тела (подложки) вблизи поверхности. Образованная структура

может быть вызвана наличием атомов адсорбата, либо просто реконструкцией поверхности ввиду перераспределения атомов материала. Присутствие атомов адсорбата может значительно изменить структуру поверхности. В этом случае верхние слои могут содержать как новые посторонние примеси, так и атомы чистой поверхности. При рассмотрении свойств симметрии двумерных решеток возможно выделить всего лишь пять различных по симметрии решеток Браве: гексагональную с осью вращения шестого порядка, квадратную с осью вращения четвертого порядка, примитивную и центрированную прямоугольную, характеризующиеся зеркальной симметрией, и косоугольную (рис. 1.1). В общей сложности реализуется 17 типов различных по симметрии поверхностных структур. Принято выделять два различных подхода для описания поверхностных структур. Наиболее простой и распространенный был предложен Вудом [48] и выглядит как  $X(hkl)p \times q - R\varphi - A$ . В этих обозначениях  $X$  характеризует материал подложки,  $A$  – адсорбат,  $(hkl)$  указывает кристаллографическую плоскость материала подложки, векторы трансляции длиной  $|\vec{a}'| = p|\vec{a}|$  и  $|\vec{b}'| = q|\vec{b}|$  показывают соотношения между длинами векторов элементарных ячеек подложки и образованной структуры, а угол  $\varphi$  – угол поворота элементарной ячейки образованной структуры относительно элементарной ячейки подложки. Такое обозначение пригодно для систем, в которых ячейки подложки и поверхности имеют одну и ту же решетку Браве, либо когда сочетаются прямоугольная и квадратная решетки. Второй способ описания поверхностных структур был предложен Парком и Мадденом [49]. Если обозначить базисные векторы трансляции решетки подложки как  $\vec{a}$  и  $\vec{b}$ , а базисные векторы поверхности как  $\vec{a}'$  и  $\vec{b}'$ , то их можно связать следующими соотношениями:

$$\begin{aligned}\vec{a}' &= G_{11}\vec{a} + G_{12}\vec{b} \\ \vec{b}' &= G_{21}\vec{a} + G_{22}\vec{b}\end{aligned}\tag{1.1}$$

или

$$\begin{pmatrix} \vec{a}' \\ \vec{b}' \end{pmatrix} = G \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix},\tag{1.2}$$

где  $G$ -матрица перехода. Т.к. площадь элементарной ячейки равна  $|\vec{a} \times \vec{b}|$ , то определитель матрицы  $G$ ,  $\det(G)$  является отношением площадей двух рассматриваемых ячеек. Этот факт приводит к следующей

системе классификации типов поверхностных структур:

1.  $\det(G)$  как и все матричные элементы  $G_{ik}$  являются целыми числами. В этом случае две ячейки связаны однозначно, причем ячейка адсорбата имеет ту же трансляционную симметрию, что и вся поверхность.

2.  $\det(G)$  и некоторые матричные элементы  $G_{ik}$  – рациональные дроби. Две ячейки связаны относительно. Размер такой поверхности определяется расстояниями, на которых две ячейки совпадают через регулярные интервалы, и по этой причине такие структуры называют совпадающими решетками. В этом случае базисные векторы трансляции реальной поверхности  $\vec{a}''$  и  $\vec{b}''$  связаны с векторами ячеек подложки и адсорбата через матрицы  $P$  и  $Q$  :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}'' \\ \vec{b}'' \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} \vec{a}' \\ \vec{b}' \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} \vec{a}' \\ \vec{b}' \end{pmatrix}, \quad (1.3)$$

причем  $P$  и  $Q$  выбираются таким образом, чтобы  $\det(P)$  и  $\det(Q)$  были наименьшими возможными целыми числами и выполнялось равенство

$$\det(G) = \frac{\det(P)}{\det(Q)} \quad (1.4)$$

3.  $\det(G)$  – иррациональное число. Две ячейки несоизмеримы; истинная поверхностная ячейка не существует. Это означает, что подложка служит просто плоской поверхностью, на которой адсорбат может образовывать свою собственную двумерную структуру. Такая ситуация встречается, когда связь адсорбат–адсорбат намного сильнее связи адсорбат–подложка, или если адсорбируемые частицы слишком велики, чтобы «почувствовать» зернистость подложки.

В дальнейшем в ходе обсуждения результатов работы для описания поверхностных структур будет преимущественно использован подход Вуда. Метод Парка и Маддена будет использоваться для описания поверхностных структур, сформированных в результате адсорбции молекул фторфуллера на поверхности Cu(001).

---

## ГЛАВА 2

### Методика исследований и используемая аппаратура

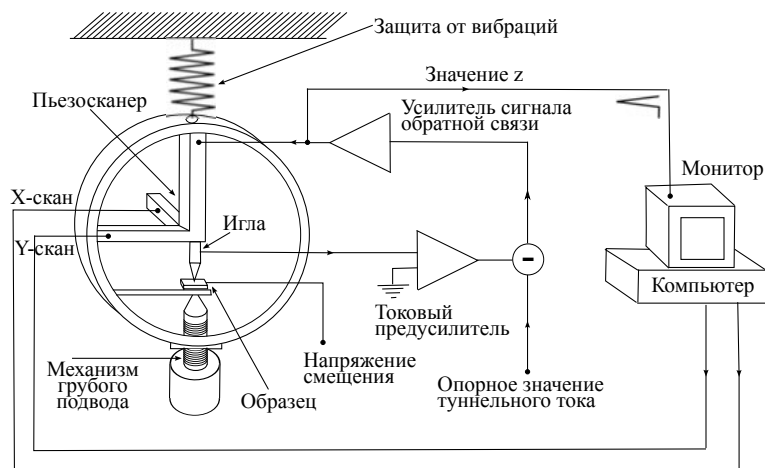
---

В приведенной главе рассмотрены основные методы, используемые в ходе проведенных исследований, и в краткой форме изложен принцип их действия.

#### § 2.1. Сканирующая туннельная микроскопия/спектроскопия

Если рассмотреть энергетический потенциальный барьер и микроскопическую частицу (электрон) с энергией, меньшей высоты потенциального барьера, то с точки зрения классической физики частица никогда не способна пройти сквозь барьер. В квантовой теории, принимая во внимание корпускулярно-волновой механизм, можно утверждать о возможности прохождения частицы через потенциальный барьер, то есть о туннелировании. Связано это с тем, что волновая функция электрона с энергией Ферми не исчезает вне металла, а затухает в вакууме экспоненциально по закону  $\exp(-kx)$ , где  $x$  – расстояние в вакууме, а  $k$  – коэффициент, связанный с работой выхода электрода. С помощью теории туннелирования уже в 1928 году были успешно описаны такие явления, как естественный распад тяжелых ядер путем эмиссии  $\alpha$  частиц и ионизация атома водорода в сильном электрическом поле. Новый вклад в развитие туннелирования был сделан Гиавером в 1960 году благодаря работам по туннелированию в планарных контактах. Он изучал структуры металл-изолятор-металл, в которых туннельный барьер толщиной  $20 \text{ \AA}$  был создан окислением напыленных пленок алюминия или свинца. За открытие туннельного эффекта в твердых телах и создание туннельных диодов в 1973 году Гиавер был удостоен Нобелевской премии по физике. Но наиболее широкое применение туннельный эффект получил после изобретения Биннигом и Рорером сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [50, 51], в котором в качестве одного из электродов используется зондирующее острие из вольфрама (W) или платино-иридиевого сплава (PtIr). Игла закреплена в манипуляторе точных перемещений, выполненном из пьезокерамики и позволяющим

осуществлять ее перемещение по трем независимым координатам:  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ . Под действием приложенного напряжения пьезоэлектрический элемент может вытягиваться или сжиматься. При подаче пилообразного напряжения на электрод  $X$  (пьезоэлемент  $X$ ) и линейно возрастающего напряжения на электрод  $Y$  (пьезоэлемент  $Y$ ) можно сканировать  $XY$ -плоскость образца (рис. 2.1).



**Рис. 2.1.** Схема, объясняющая принцип действия СТМ.

Используя механизм грубого подвода и электрод  $Z$  (пьезоэлемент  $Z$ ), можно добиться сближения образца и зондирующего острия до десятых долей нанометра. В этом случае электронные волновые функции иглы и образца перекрываются. Возникает конечная туннельная проводимость. При приложении напряжения смещения между образцом и острием начинает течь туннельный ток. Как правило, в СТМ экспериментах игла виртуально заземлена, а под напряжением смещения  $V$  понимается напряжение на образце. При  $V > 0$ , электроны туннелируют из заполненных состояний острия в незаполненные состояния образца. При обратной полярности напряжения смещения туннелирование происходит из заполненных состояний образца в незаполненные состояния иглы. Туннельный ток преобразуется с помощью предусилителя в напряжение, величина которого затем сравнивается со значением опорного сигнала. Разница значений усиливается для управления пьезоэлектрическим элементом  $Z$ . Фаза сигнала используется для управления системой обратной связи. Если абсолютная величина туннельного тока больше опорного значения, тогда напряжение, приложенное к  $Z$ -электроду, заставляет зондирующее удаляться от поверхности, и наоборот. В итоге устанавливается равновесное значение  $z$ -позиции по нормали к поверхности образца. В процессе сканирования плоскости образца  $xy$



двумерный массив равновесных значений  $z$ , представляющий собой спектр значений постоянного тока, сохраняется в памяти компьютера и отображается в цвете на мониторе компьютера. Для достижения атомного разрешения прибора необходима хорошая антисейсмическая развязка. Для этого механическую часть прибора делают как можно жестче и изолируют ее от внешних воздействий с использованием различных фильтров. В случае упругого туннелирования через одномерный прямоугольный потенциальный барьер высотой  $V_0$  и шириной  $s$  можно записать волновые функции электрона до прохождения барьера, внутри барьера и после прохождения барьера в следующем виде (в предположении, что электрон движется слева направо):

$$\Psi_1 = e^{ikz} + Ae^{-ikz}, \text{ где } k^2 = 2mE/\hbar^2$$

$$\Psi_2 = Be^{-\chi z} + Ce^{\chi z}, \text{ где } \chi^2 = 2m(V_0 - E)/\hbar^2$$

$$\Psi_3 = De^{ikz}, \text{ А, В, С, D - константы, определяемые из граничных условий.}$$

Здесь  $\Psi_1$ -волновая функция электрона, удовлетворяющая стационарному уравнению Шредингера  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_1}{dz^2} = E\Psi_1$  в области слева от потенциального барьера,  $\Psi_2$ -волновая функция электрона, удовлетворяющая стационарному уравнению Шредингера  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_2}{dz^2} + V_0\Psi_2 = E\Psi_2$  внутри барьера и  $\Psi_3$ -волновая функция электрона в области справа от потенциального барьера  $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_3}{dz^2} = E\Psi_3$ . Информацию о туннелировании электрона содержит коэффициент пропускания барьера  $T$ , который определяется как отношение плотности тока  $j_t$ , прошедшего через барьер к плотности падающего на барьер тока  $j_i$ .

$$J_t = -\frac{i\hbar}{2m} \left( \Psi_3^*(z) \frac{d\Psi_3}{dz} - \Psi_3(z) \frac{d\Psi_3^*(z)}{dz} \right) = \frac{\hbar k}{m} |D|^2$$

$$j_t = \frac{\hbar k}{m}$$

$$T = \frac{j_t}{j_i} = |D|^2$$

Учитывая условия непрерывности волновых функций  $\Psi_j$  и их производных  $d\Psi_j/dz$  на границах потенциала  $V(z)$  ( $z=0$ ,  $z=s$ ), точное выражение для коэффициента пропускания можно записать в виде:

$$T = \frac{1}{1 + (k^2 + \chi^2)^2 / (4k^2\chi^2) \sinh^2(\chi s)}$$

В случае сильного затухания ( $\chi s \gg 1$ ) можно получить следующее выражение:

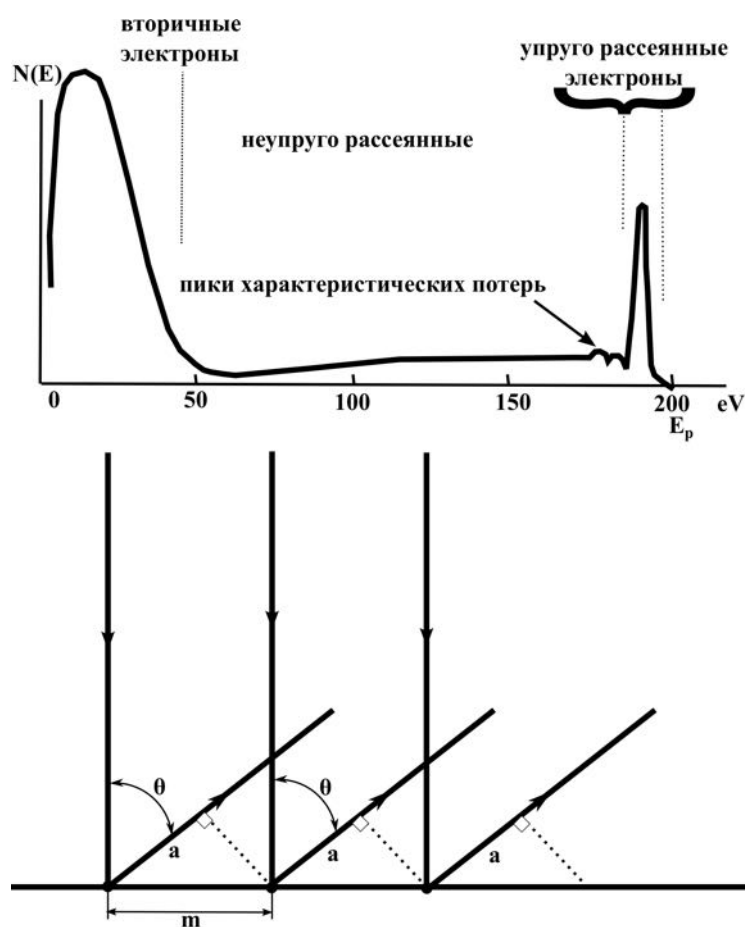
$$T \approx \frac{16k^2\chi^2}{(k^2 + \chi^2)^2} \cdot e^{-2\chi s}$$

Скорость распада при этом равна  $\chi = [2m(V_0 - E)]^{1/2}\hbar$ . Как можно заметить, основной вклад в коэффициент пропускания дает фактор  $\exp(-2\chi s)$ . Таким образом, изменение ширины барьера (туннельного промежутка) на 1 Å приводит к изменению коэффициента пропускания (туннельного тока) на порядок величины. Этим условием и обеспечивается высокое пространственное разрешение метода. Кроме того, следует упомянуть, что сканирующая туннельная микроскопия является уникальным методом для изучения структурных фазовых переходов, происходящих на поверхности проводящих материалов, в прямом пространстве и в реальном масштабе времени. Применение в рамках данной работы метода сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) позволило получать информацию о локальной плотности электронных состояний в атомном масштабе. Основное преимущество данного метода над ставшим классическим методом фотоэлектронной спектроскопии заключается в возможности получения в одном измерении информации как о заполненных, так и о пустых электронных состояниях поверхности. При этом в эксперименте в самом простейшем случае снимается зависимость туннельного тока от напряжения смещения при разомкнутой петле обратной связи. Из измеренных зависимостей  $I-V$  можно вычислить  $(dI/dV)/(I/V)$  характеристики, которые и соответствуют локальной плотности электронных состояний. Описанные в этом разделе методы СТМ/СТС применялись как для измерений при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота, и являлись базовыми для всех описанных в работе исследований.

## § 2.2. Дифракция медленных электронов

Принцип действия метода дифракции медленных электронов (ДМЭ) основан на волновой природе электрона. С помощью этого метода можно получить информацию о трансляционной системе кристалла в виде «обратной решётки» и совершенстве исследуемой поверхности (наличии кристаллографических дефектов), наблюдать фазовые переходы на поверхности и возникновение новых поверхностных структур. Длину волны Де Бройля

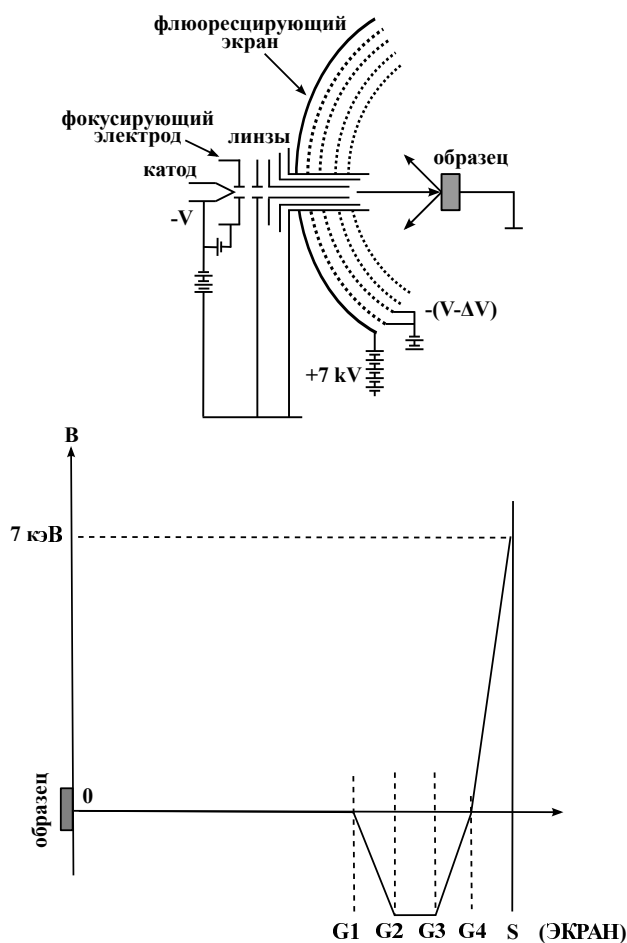
для электронов можно определить как  $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$  или  $\lambda[\text{Å}] = \sqrt{\frac{150}{E(\text{eV})}}$ . Когда поверхность бомбардируется электронами под углом падения, близким к нормальному, причем энергия первичного пучка порядка десяти электрон-вольт, эти электроны не проникают глубже нескольких слоёв атомов. Только около одного процента вторичных электронов имеют ту же энергию, что и электроны первичного пучка. Именно поведение этой небольшой доли рассеянных электронов и представляет наибольший интерес для ДМЭ (рис. 2.2). Если пучок первичных электронов падает на ориентирован-



**Рис. 2.2.** Распределение энергии в спектре вторичных электронов и формирование пучка вторичных электронов в ДМЭ.

ную монокристаллическую поверхность, то упруго рассеянные электронные волны усиливаются в определенных направлениях в зависимости от структуры поверхности. Если длина волны падающих электронов с энергией  $E_p$  мала по сравнению с шагом кристаллической решетки « $m$ », то электронные пучки, рассеянные рядами атомов, ведут себя подобно свету, дифрагирующему на оптической решетке. Когда разность фаз  $a = m \cdot \sin\theta$  двух пучков, рассеянных соседними атомами равна целому числу длин волн ( $n\lambda = m \cdot \sin\theta$ ), то рассеянные пучки находятся в фазе. Собирая рас-

сеянный пучок на флуоресцентном экране, можно наблюдать яркое изображение, состоящее из точек, соответствующих направлениям 0; 1 и так далее. Анализируя это изображение путем измерения углов и зная длину волны падающего пучка, можно определить характер и размеры кристаллической решетки. Схема дифрактометра медленных электронов и распределение тормозящего потенциала в оптике анализатора приведены на рис. 2.3. Оптика анализатора использует тормозящий потенциал, впервые



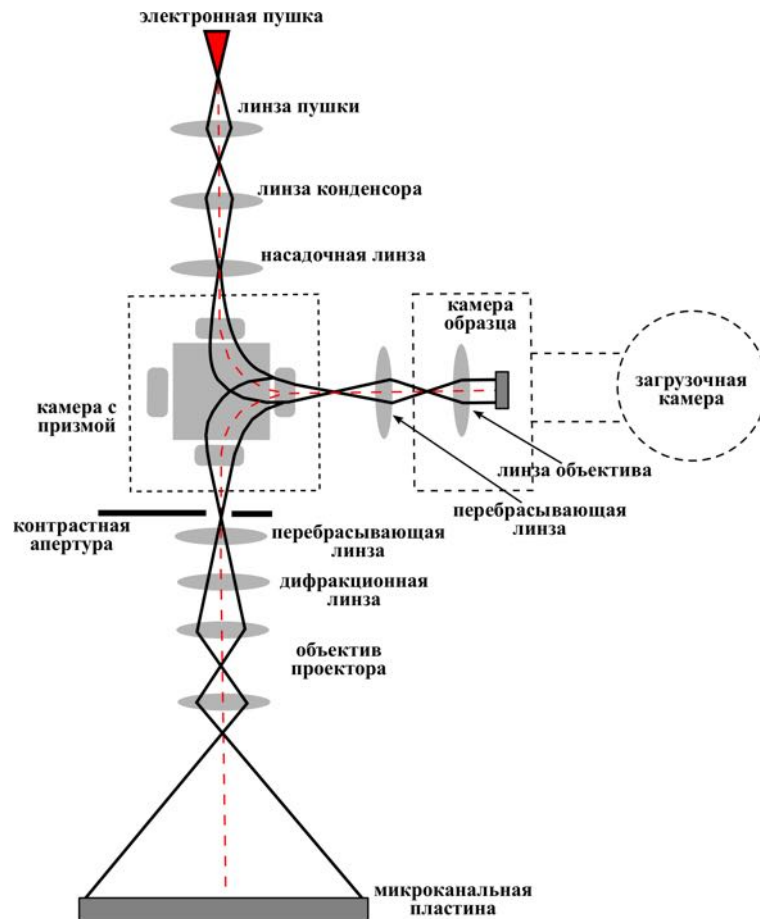
**Рис. 2.3.** Схема дифрактометра ДМЭ и распределения тормозящего потенциала в оптике анализатора.

использованный Дависсоном и Гермером. Две сетки G1 и G2 расположены между двумя экранирующими сетками (обычно заземленными) и образуют потенциальный барьер. Коллектор S имеет высокий потенциал. Сетка G1 создает вокруг образца эквипотенциальный объем, а G4 подавляет взаимодействие между коллектором S и барьером G2-G3. Исходящий из катода первичный электронный пучок проходит через отверстие в центре флуоресцентного экрана и далее через все четыре сетки, попадая на образец, расположенный в центре кривизны оптической системы. Рассеянные элек-

троны, обладающие энергией, меньшей, чем тормозящий потенциал сеток, отбрасываются назад. Электроны, обладающие большей энергией, проходят через сетки и ускоряются электрическим полем экрана, на котором можно наблюдать яркие пятна, интенсивность которых пропорциональна интенсивности дифрагированных пучков.

### § 2.3. Низкоэнергетический электронный микроскоп

Низкоэнергетический электронный микроскоп (LEEM-low energy electron microscope в англоязычной терминологии) был изобретен Бауэром [52]. Однако с момента изобретения микроскопа до его первоначального использования прошло больше двадцати лет [53], что связано с определенными сложностями, которые надо было преодолеть в процессе конструирования. Во-первых, это маленькая энергия электронов (0-100 эВ), используемых для анализа поверхности. Это обстоятельство накладывает существенное ограничение на окружающие прибор случайные электромагнитные поля, влияние которых необходимо свести к минимуму. Во-вторых, использование необычной оптики с применением электростатических иммерсионных линз объектива. В-третьих, использование изогнутого пути луча, в котором электроны проходят через поле линз объектива дважды, что требует включения в установку магнитного сепаратора. Схематическая конструкция низкоэнергетического электронного микроскопа представлена на рис. 2.4. Благодаря электростатической иммерсионной линзе, образец находится в сильном электростатическом поле (до 10 кВ/мм для оптимального разрешения), предъявляя жесткие требования на конструкцию держателя образца, в частности при проведении экспериментов при высоких температурах и в присутствии атомных и/или молекулярных пучков. Электроны движутся через фокусирующее поле объектива (магнитное или электростатическое) при относительно высокой энергии электронного пучка (10–20 кэВ) и замедляются между линзой объектива и образцом до конечной низкой энергии 0–100 эВ ( 2.4). При первом проходе линза объектива функционирует как конечный конденсор, контролирующий угол и местоположение освещения [55]. Электроны взаимодействуют с образцом и отражаются от него при низкой энергии для повторного ускорения до энергии пушки при их возвращении к линзе объектива. Для этого на образце поддерживается потенциал, близкий к потенциалу электронного эмитте-



*Рис. 2.4. Схема низкоэнергетического электронного микроскопа [54].*

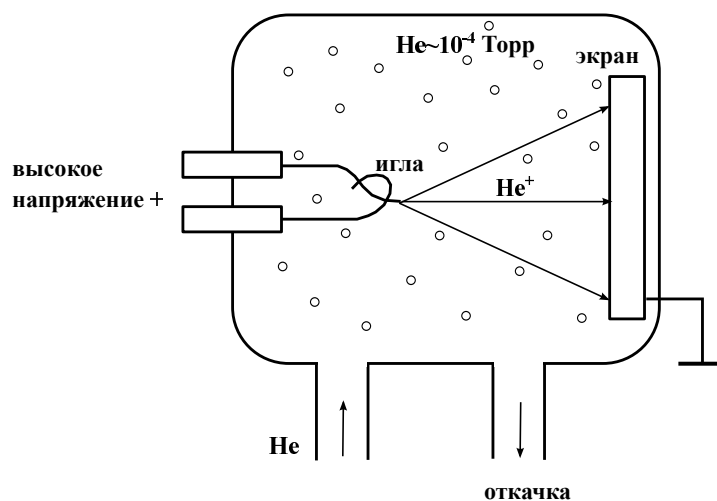
ра в пушке, в то время как линза объектива находится при потенциале земли. Затем электроны пересекают фокусирующее поле линзы объектива во второй раз, формируя реальное изображение образца. Равномерное электростатическое поле между линзой объектива и образцом во многом определяет совершенство микроскопа. Оно отвечает за формирование первого виртуального изображения в микроскопе с увеличением  $2/3$  позади образца, в то время как объектив имеет потенциал земли. Сферические и хроматические aberrации этого однородного иммерсионного поля больше, чем у любых других линз (если они тщательно спроектированы), и, следовательно, именно они определяют совершенство прибора. Более высокая напряженность поля приводит к более высокому разрешению, но напряженность поля ограничивается примерно на уровне  $10 \text{ кВ/мм}$  из-за возможного электрического пробоя в зазоре между образцом и объективом. В результате взаимодействия параллельного пучка электронов с низкой энергией с поверхностью кристалла возникает дифракционная картина. С помощью контрастной апертуры на выходе призмы может быть выбран

один из дифрагированных пучков. Единственным контролируемым фактором является разброс по энергии для электронов, испускаемых электронной пушкой. Для горячего эммитера с типичным разбросом энергии 0.75 эВ, максимально достижимое латеральное разрешение составляет 8–10 нм; для холодного эммитера с разбросом энергии 0.25 эВ достижимо разрешение 3–4 нм при условии, что нет других факторов, влияющих на разрешение (таких как паразитные магнитные поля, вибрации или дополнительные aberrации от линзы объектива или сепаратора). Aberrации объектива (то есть суммарные aberrации электростатического иммерсионного поля и электростатического или магнитного поля объектива) практически не подвержены улучшению. Эффекты сферической и хроматической aberrации, а также дифракции (максимальный вектор дифракции, передаваемый контрастной апертурой, ограничивает минимальный наблюдаемый размер элемента), примерно равны, в отличие от просвечивающих электронных микроскопов, в которых разрешение определяется сферической aberrацией. Разрешение 3 нм, по-видимому, является нижним пределом достижимого разрешения LEEM без коррекции aberrации. При низких энергиях электрона множество неупругих процессов, которые затрагивают внутренние электронные оболочки, не может происходить из-за недостатка энергии. В то же время, неупругие процессы, затрагивающие внешние оболочки, близки к своему максимуму (исключая случай очень низких энергий). LEEM находит широкое применение для исследования динамических процессов на поверхности, таких как рост тонких пленок, адсорбция и травление, деформация поверхности, а также для изучения фазовых переходов в реальном масштабе времени. В рамках данной работы прибор использовался для изучения роста молекулярных покрытий на основе фуллеренов и их производных.

#### **§ 2.4. Полевой ионный микроскоп**

Полевой ионный микроскоп (ПИМ) использовался в одной сверхвысоковакуумной установке с СТМ при комнатной температуре с целью создания хорошо контролируемых СТМ острий для изучения адсорбции атомов золота на поверхности GaN(0001). С использованием полевого ионного микроскопа стало возможным визуальное наблюдение расположения атомов на кончике иглы, выполненной из монокристалла вольфрама, ориентирован-

ного вдоль направления [111], и изменение формы зондирующего острия путем испарения атомов приложенным полем. Полевой ионный микроскоп был изобретен Мюллером в 1951 году и явился логическим продолжением полевого электронного микроскопа в попытках улучшить разрешение применением полевой десорбции. Основные отличия заключаются в следу-



*Рис. 2.5. Схема экспериментальной установки для ПИМ [56].*

ющем:

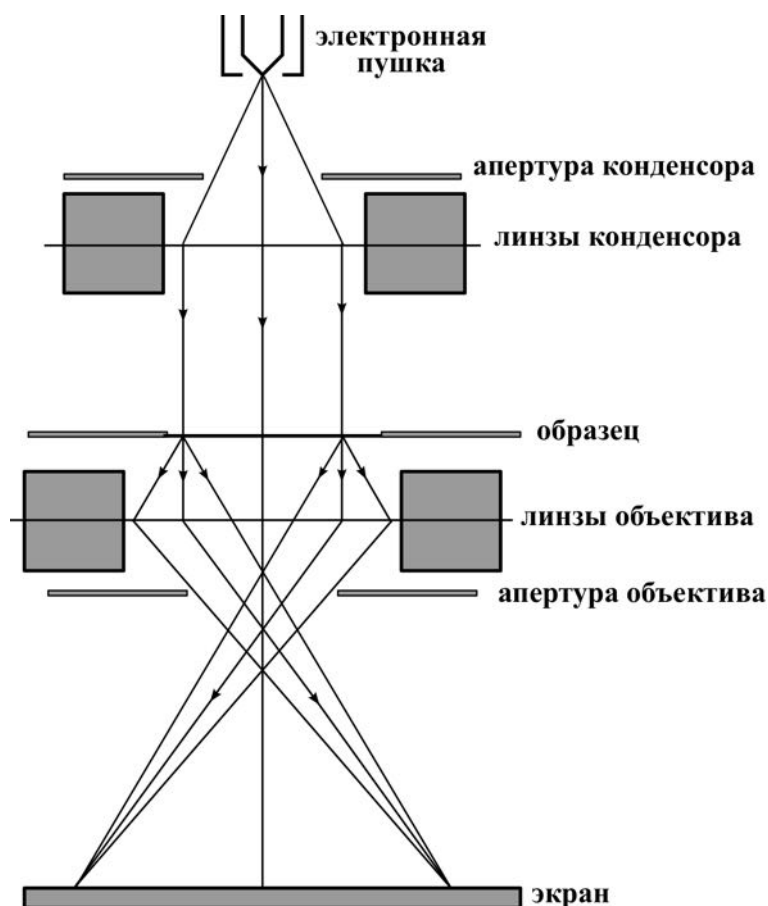
- игла находится при положительном потенциале;
- камера наполнена «изображающим» газом (обычно He при давлении около  $10^{-5}$  Торр).

Повышения разрешающей способности можно достигнуть понижением температуры иглы (в экспериментах часто достаточно понизить температуру до температуры жидкого азота (77.4 К)). Схема экспериментальной установки для ПИМ приведена на рис. 2.5. Атомы изображающего газа становятся поляризованными полем вблизи иглы, и ввиду неоднородности поля они притягиваются к поверхности иглы. Достигая поверхности иглы, атомы теряют часть своей кинетической энергии посредством серии соударений с ней, принимая температуру иглы. В итоге атомы становятся ионизованными путем туннелирования электронов в поверхность. Образованные ионы притягиваются к экрану, формируя на нем изображение поверхности эмиттера. Разрешение ПИМ определяется тепловой скоростью иона. При низких температурах эмиттера достижимо разрешение  $\sim 1 \text{ \AA}$ .



## § 2.5. Просвечивающий электронный микроскоп

Просвечивающий электронный микроскоп использовался в цикле работ, посвященных изучению и диагностике структурных фазовых переходов на поверхности металлических стекол. Принципиальная схема, иллюстрирующая формирование изображения в просвечивающем электронном микроскопе, представлена на рис. 2.6. Изображение формируется электро-



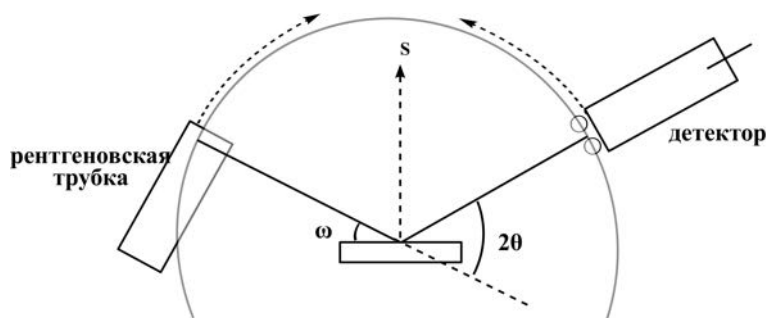
*Рис. 2.6. Схема, иллюстрирующая формирование изображения в просвечивающем электронном микроскопе.*

нами, проходящими через образец. Траектория пучка изменяется с помощью магнитных линз. Размер пятна на образце 2-3 мкм. Диффракционный предел для разрешения ПЭМ равен:  $\Delta = 0.5\lambda/\sin(\alpha)$ , где  $\lambda$ -длина волны электрона,  $\alpha$ -равен половине угловой апертуры, которая может быть оценена как отношение радиуса диафрагмы объектива к фокусной длине объектива. Для напряжения 100 кэВ ( $\lambda = 0.037 \text{ \AA}$ ), радиуса диафрагмы 20 мкм и фокусной длине 2 мм,  $\Delta \sim 2 \text{ \AA}$  [56]. На практике разрешение хуже из-за несовершенства электронно-оптической системы. Из-за конечной глубины проникновения электронов образцы должны быть очень тонки-

ми. Допустимая толщина образца  $100 - 1000 \text{ \AA}$  для обычного микроскопа с ускоряющим напряжением 50-200 кэВ, и может быть порядка нескольких тысяч ангстрем для высоковольтного микроскопа с ускоряющим напряжением до 3 МэВ. Требуемая толщина образца зависит от материала образца: чем выше атомный номер элемента, тем больше рассеяние электронов, следовательно, тем тоньше должен быть образец. Формирование контраста образца в ПЭМ обеспечено тем обстоятельством, что, проходя через образец, электронный пучок теряет часть своей интенсивности благодаря рассеянию. Эта часть больше для более толстых областей образца или для областей, содержащих включения элементов с более высоким атомным номером. Если апертура объектива эффективно убирает рассеянные электроны, то такие области выглядят более темными. Уменьшение размера апертуры усиливает контраст, но ведет к потере разрешения.

## § 2.6. Рентгеновская дифракция

Метод рентгеновской дифракции применялся для анализа фазовых переходов в объемных металлических стеклах. Принципиальная схема рентгеновского дифрактометра в конфигурации Брэгга-Брентано приведена на рис. 2.7. Угол падения  $\omega$  определяется между источником рентгеновского излучения и образцом. Угол дифракции  $2\theta$  определяется между падающим лучом и детектором. Угол падения  $\omega$  всегда равен  $1/2$  угла детектора  $2\theta$ . В приборе с конфигурацией  $\theta : 2\theta$  (например, RigakuH3R) трубка фиксирована, образец вращается со скоростью  $\theta^\circ/\text{мин.}$  и детектор вращается со скоростью  $2\theta^\circ/\text{мин.}$  В инструменте  $\theta:\theta$  (например, PANalytical X'Pert Pro) образец фиксирован, трубка вращается со скоростью  $-\theta^\circ/\text{мин.}$ , а детектор вращается со скоростью  $\theta^\circ/\text{мин.}$  В геометрии Брэгга-Брентано вектор дифракции (делит пополам угол между падающим и рассеянным пучком) всегда нормален к поверхности образца. Длина волны рентгеновских лучей близка к расстоянию между атомами в кристалле. Поэтому рассеяние рентгеновских лучей создает дифракционную картину, которая содержит информацию об атомном расположении в кристалле. Аморфные материалы, такие как стекло, не имеют периодической структуры с дальним порядком, поэтому они не производят дифракционную картину.



*Рис. 2.7. Схема установки рентгеновской дифракции в конфигурации Брэгга-Брентано.*

## § 2.7. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) зародилась при исследованиях фотоэлектрического эффекта (1887 г.), в которых рентгеновские лучи использовались в качестве источника фотонов. Принцип действия метода основан на поглощении фотона с энергией  $h\nu$  электроном с энергией связи  $E_b$  ниже уровня вакуума. Тогда кинетическая энергия выходящего из твердого тела электрона определяется как  $h\nu - E_b$ . В простейшем случае можно считать, что энергетическое распределение фотоэлектронов отражает распределение электронных состояний на поверхности твердого тела по энергии, смещенное вверх по шкале энергий на значение энергии падающих фотонов  $h\nu$ . РФЭС эксперименты, осуществленные в представленной работе, проводились при исследованиях механизма адсорбции фторфуллеренов  $C_{60}F_{18}$  на поверхности  $Cu(001)$  в сверхвысоковакуумной камере с базовым давлением  $1 \times 10^{-10}$  мбар, оборудованной полу-сферическим анализатором Omicron EA 125 и источником рентгеновского излучения XR705 VG Microtech с двойным анодом. Для РФЭС измерений использовали возбуждение Mg  $K_{\alpha}$ . Более подробно особенности измерений представлены в главе №4.

---

## ГЛАВА 3

### Атомы металлов на поверхности полупроводников

---

#### § 3.1. Адсорбция атомов золота на поверхности нитрида галлия

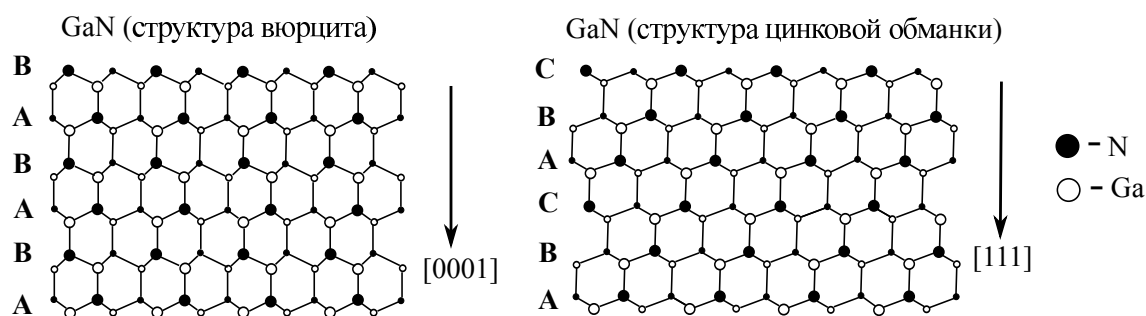
##### 3.1.1. Введение

GaN и связанные с ним сплавы получили огромное внимание за последние несколько лет за их доказанные и потенциальные возможности в коротковолновых оптических и оптоэлектронных, высокомоощных и высокочастотных устройствах [57–59]. В течение этого периода мы стали свидетелями больших изменений как в получении высококачественного материала [60], так и в производстве устройств на его основе [61]. Пока устройства, основанные на нитридах галлия, продолжают развиваться, потребность в более полном и всестороннем понимании многих аспектов сплавов GaN и связанных с ними свойств весьма высока. Наиболее важной проблемой в этой области остаётся разработка интерфейса связанных с GaN гетероструктур. Интерфейс металл-нитрид или металлический контакт являются неизбежными в любом электронном приборе, а характеристики интерфейсов металл-полупроводник имеют жизненно важное значение для любого из электронных и оптоэлектронных устройств. По сравнению с обычными полупроводниками такие свойства контакта металл-нитрид, как реакция взаимодействия, механизм формирования омического контакта и высота барьера Шоттки [62], до сих пор плохо изучены и являются одной из наиболее важных проблем как в фундаментальных исследованиях, так и в технологических приложениях. Контакты на основе барьеров Шоттки находят своё применение в полевых транзисторах с высокой степенью электронной проводимости, где контакт затвора требует высоких значений высоты барьера Шоттки для получения стабильного прямого тока и снижения тока утечки. Для высокомоощных транзисторов и для работы устройств на базе нитридов при повышенных температурах необходимо обеспечить значительную термическую стабильность. На сегодняшний день в литературе имеется общепризнанное несоответствие величин высоты потенциального

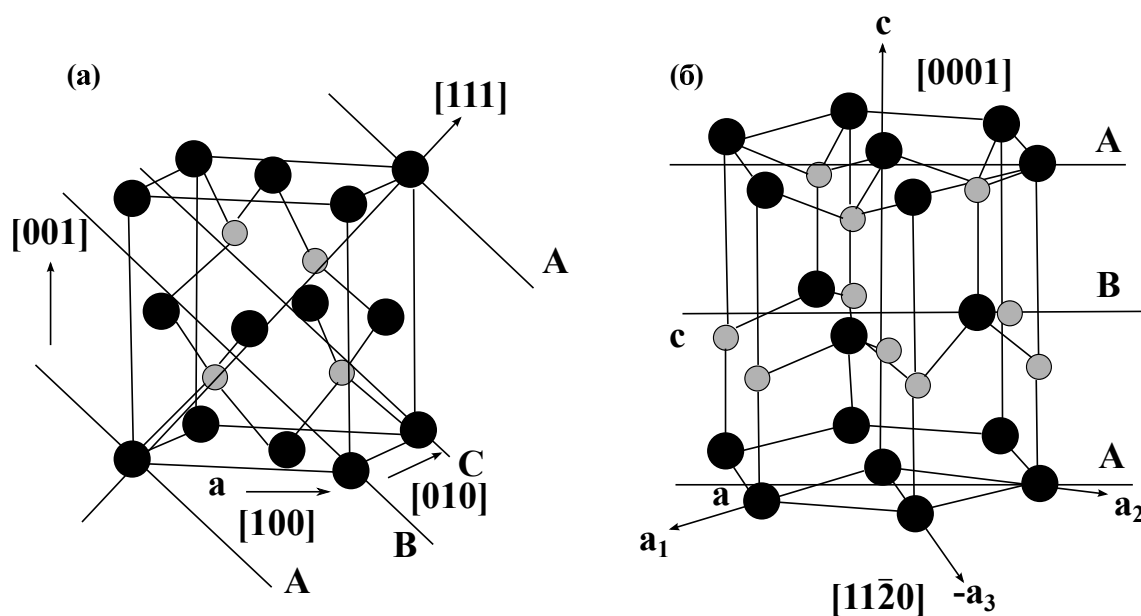
барьера Шоттки для систем металл/GaN [63, 64], что может быть вызвано флуктуацией структуры локального интерфейса на атомном масштабе и используемыми для измерений методами. Например, в работе [65] приводятся данные о высотах барьера Шоттки 0.84 и 0.94 эВ для Au на поверхности GaN, определённых методами измерения тока в зависимости от напряжения и температуры (I-V-T) и ёмкости в зависимости от напряжения (C-V) соответственно. Авторы [66] сообщали о соответствующих значениях 1.19 и 1.15 эВ, полученных в результате измерений тока в зависимости от напряжения (I-V) и ёмкости в зависимости от напряжения (C-V) соответственно. Таким образом, исследование локального интерфейса на атомном масштабе в системе GaN-металл является актуальной задачей.

### 3.1.2. Кристаллическая структура и полярность нитридов элементов III группы периодической системы Д.И. Менделеева

Среди полупроводников  $A_3B_5$  материалы, содержащие As и P, (особенно GaAs и его сверхрешетки) интенсивно изучались благодаря их широкому применению в лазерах и в оптоэлектронике, а также ввиду их улучшенных, по сравнению с кремнием, электронных транспортных свойств. Химические, физические, электрические и оптические свойства таких полупроводников были хорошо изучены. Также была разработана технология роста отдельных кристаллов высокого качества с целью создания электронных и электрооптических приборов с заданными свойствами. Нитриды (полупроводники третьей группы), включающие GaN, AlN и InN и их сплавы, являются прямозонными полупроводниками с большой величиной запрещенной зоны. Металлы третьей группы периодической системы Менделеева



*Рис. 3.1. Два политипа нитридов - гексагональная структура вюрцита и кубическая структура цинковой обманки.*



**Рис. 3.2.** (а) Структура типа цинковой обманки с постоянной решеткой  $a$  и (б) Структура типа вюрцит с постоянными решетками  $a$  и  $c$

ва в соединениях с мышьяком имеют кристаллическую структуру с решеткой типа цинковой обманки, в то время как для их соединений с азотом характерна кристаллическая структура с решеткой типа вюрцита. Однако и в этом случае возможно формирование кубической решетки типа цинковой обманки. Термодинамически стабильной фазой GaN является гексагональная структура вюрцита ( $\alpha$ -фаза). Помимо  $\alpha$ -фазы существует метастабильная кубическая  $\beta$ -фаза со структурой цинковой обманки. Причиной существования двух политипов ( $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы) нитридов является отличие в последовательности упаковки слоев атомов азота и атомов металла (рис. 3.1). Возможно сосуществование гексагональной и кубической фаз в эпитаксиальных слоях, в частности, в дефектах упаковки. В обеих приведенных выше кристаллических структурах каждый атом третьей группы периодической системы имеет четыре ближайших соседа из пятой группы и наоборот. Кристалл типа цинковой обманки обладает пространственной группой  $F\bar{4}3m(T_d)$  [67], и его можно легко представить себе состоящим из двух внедренных друг в друга гранецентрированных кубических подрешеток, смещенных друг относительно друга на величину, равную  $\frac{1}{4}$  объемной диагонали. Кристаллическая структура типа вюрцит представляет собой комбинацию двух гексагональных плотноупакованных подрешеток, смещенных друг относительно друга на расстояние  $\frac{5}{8}c$  вдоль направления  $[0001]$  (рис. 3.2). Структура типа цинковой обманки может быть образова-

на последовательностью плотноупакованных атомных слоев ABCABC..., распределенных вдоль направления [111]. Число атомных слоев на объёмную элементарную ячейку в данном случае равно шести. Структура типа вюрцит может быть образована последовательностью четырех плотноупакованных атомных слоев ABAВ..., распределенных вдоль направления [0001] (рис. 3.1). Кристалл принадлежит к  $P6_3mv(C_{6v})$  пространственной группе [67]. Плотноупакованная плоскость, перпендикулярная оси  $c$  называется базисной плоскостью. Идеальное отношение  $u = c/a$  для кристалла типа вюрцит теоретически равно 1.633, но в случае реальных кристаллов это значение меняется в зависимости от электронной структуры атомов. В случае полупроводникового соединения возможны два варианта заполнения каждого атомного слоя. Слои либо поочередно заняты атомами одного слоя (только А или только В), либо каждый слой наполовину заполнен атомами А и наполовину атомами В. В первом из этих случаев поверхность называется полярной, а во втором - неполярной. Ввиду отсутствия центра инверсной симметрии обе кристаллические структуры типа вюрцит и типа цинковой обманки для полупроводников  $A_3B_5$  являются полярными для плоскостей (0001) и (111). В идеальном объёмном кристалле эти полярные плоскости могут заканчиваться либо атомами катиона (Ga, Al, In), либо атомами аниона (азот). Принято считать, что плоскость (0001) имеет Ga-полярность. При этом она называется Ga-плоскостью или А-плоскостью. Соответственно, плоскость (000 $\bar{1}$ ) называется N-плоскостью или В-плоскостью. Следует заметить, что определенная полярность является свойством объёмного кристалла, а реальная поверхность эпитаксиально выращенных пленок может заканчиваться как атомами Ga, так и N в зависимости от экспериментальных условий.

### 3.1.3. Подложки для роста нитридов элементов III группы периодической системы Д.И. Менделеева

Кристаллы нитрида галлия могут быть выращены сплавом N и Ga, проводимым при давлении 100 атм в атмосфере N<sub>2</sub> при температуре 750°C. Еще в 90-е годы прошлого столетия такие кристаллы были успешно использованы для гомоэпитаксиального роста пленок нитрида галлия (GaN) [68, 69]. Однако вплоть до сегодняшнего времени трудно получить коммерчески доступные объёмные кристаллы GaN больших размеров, что связано

с технологией приготовления. Поэтому большинство нитридов элементов III группы выращиваются гетероэпитаксиально на различных подложках, параметр элементарной ячейки и коэффициент теплового расширения которых близки к соответствующим значениям нитридов. В связи с этим большое количество исследований было направлено на поиск подходящей подложки для роста высококачественных пленок нитридов [70, 71]. Так, структура GaN типа вюрцит была выращена на сапфире, на SiC с гексагональной симметрией, на Si(111), на GaAs(111), на ZnO, на LiAlO<sub>2</sub>, на MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, на ScAlMgO<sub>4</sub>. Среди перечисленных подложек наибольшее распространение, благодаря их термической и химической стабильности при высоких температурах и широкой распространенности, получили сапфир и SiC с гексагональной симметрией. Именно на этих подложках с помощью доступной на данный момент техники роста были получены пленки нитрида галлия наилучшего качества. Для создания светодиодов сапфир имеет преимущество благодаря относительной дешевизне и прозрачности для падающего излучения с энергиями вплоть до 8.8 эВ. Компанией "Nichia Chemical Industries" для роста нитридных пленок элементов III группы на сапфировой подложке был успешно применен метод осаждения пленок из металлоорганических соединений (MOCVD - Metalorganic Chemical Vapor Deposition). И хотя полученные пленки все еще содержали высокую плотность дефектов, создание светодиодов на их основе стало реальностью. Постоянная элементарной ячейки и коэффициент термического расширения для подложки 6H-SiC гораздо ближе к аналогичным параметрам нитрида галлия в сравнении с сапфиром. На данный момент существуют светодиоды, успешно разработанные на базе GaN/6H-SiC интерфейса. Метастабильная кубическая структура нитридов элементов III группы периодической системы наблюдалась при их эпитаксиальном росте на подложках GaAs(001), Si(001), SiC(001), MgO с кубической симметрией [70, 72]. Среди перечисленных подложек наибольшее распространение получили GaAs и кубическая структура SiC. Подложка GaAs хорошо изучена и коммерчески доступна, но вместе с тем имеет достаточно большое расхождение с нитридом галлия в параметрах элементарной ячейки и неустойчива при высоких температурах. Кубическая структура SiC свободна от указанных недостатков. Главной проблемой при ее использовании для роста эпитаксиальных покрытий GaN является качество кристаллической структуры, так как сам кристалл SiC выращивают гетероэпитаксиально на поверхности Si(001) с большим

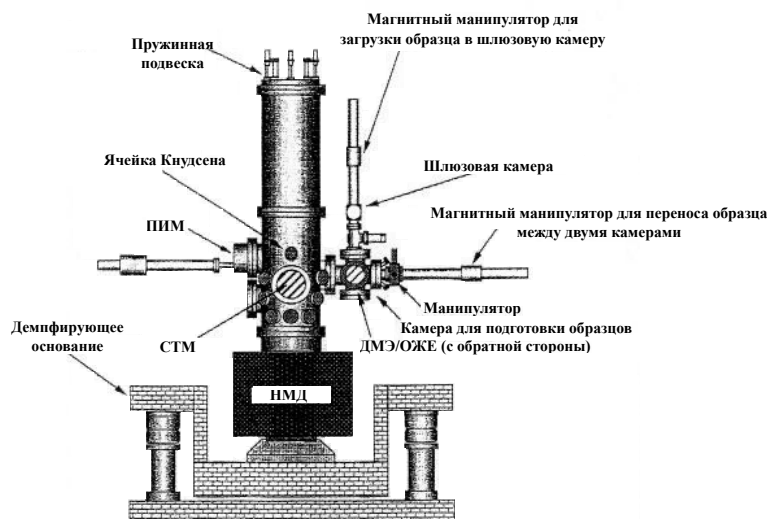


расхождением параметров элементарных ячеек.

### 3.1.4. Экспериментальная установка

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной системе ( $4 \times 10^{-11}$  torr), объединяющей в себе установки молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и сканирующей туннельной микроскопии/полевой ионной микроскопии (СТМ/ПИМ). СТМ камера была дополнительно оснащена дифрактометром медленных электронов (ДМЭ) и ОЖЭ-спектрометром. Для контролируемого роста эпитаксиальных покрытий в МЛЭ камере был установлен дифрактометр быстрых электронов на отражение. Обе части системы соединялись между собой с помощью вакуумного затвора. Рисунок 3.3 показывает схематическую диаграмму вакуумной камеры ПИ-СТМ. Основная часть камеры диаметром 8 дюймов и высотой 1.2 м смонтирована на диодном магниторазрядном насосе (НМД) со скоростью откачки 1200 л/с. Механическая часть СТМ расположена в центральной части системы. Полевой ионный микроскоп смонтирован на вертикальном фланце с внешним диаметром десять дюймов, расположенным с левой стороны от СТМ. Вспомогательная камера для приготовления образцов и анализа поверхности с помощью ДМЭ и ОЖЭ-спектроскопии находится в правой части системы. Она непосредственно с помощью вакуумного затвора состыкована со шлюзовой камерой, использование которой позволяет проводить замену образцов и зондирующих острий без нарушения условий сверхвысокого вакуума в ПИ-СТМ системе. Вся сверхвысоковакуумная (СВВ) система покоится на демпфирующем основании. Базовое давление в системе  $4 \times 10^{-11}$  torr достигается с использованием магниторазрядного и сублиматорного (Ti-испаритель со скоростью откачки 3000 л/с) насосов.

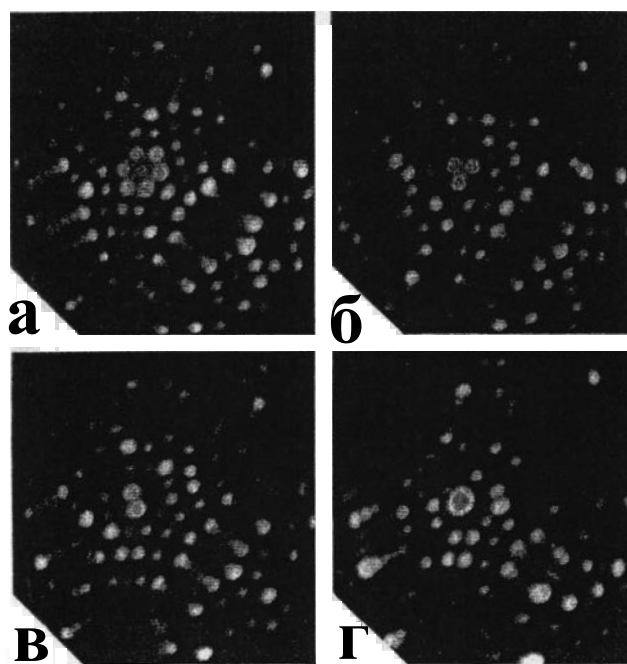
Для откачки СВВ системы с атмосферного давления используется турбомолекулярный насос со скоростью откачки 300 л/с, на выходе которого находятся вспомогательный турбомолекулярный со скоростью откачки 50 л/с и форвакуумный насосы. Описанная откачная система используется также для удаления гелия из камеры после получения изображения сканирующего зонда с помощью полевого ионного микроскопа. Жесткие трубопроводы между турбомолекулярным насосом и камерой полностью отсоединены от системы во время проведения СТМ экспериментов для улучшения ее виброизоляции. Благодаря высокой чувствительности туннельного



*Рис. 3.3. Схематическое представление ПИ-СТМ установки.*

тока к расстоянию между зондирующим острием и образцом, даже незначительные флуктуации этого расстояния, вызванные внешними вибрациями, приводят к большому шуму на СТМ изображении. Типичная высота гофрировки при изучении с помощью СТМ поверхности полупроводников составляет доли ангстрема. Поэтому для изучения атомной структуры поверхности с высоким пространственным разрешением изменение величины туннельного зазора за счет внешних вибраций не должно превышать  $0.01 \text{ \AA}$ . Для решения проблемы виброустойчивости системы должны быть выполнены два основных требования. Первое заключается в том, чтобы сделать механическую часть микроскопа как можно жестче (резонансная частота должна превышать  $10 \text{ кГц}$ ), второе - изолировать микроскоп от окружения как можно лучше. Резонансная частота внешней системы (пружины, воздушные демпферы) должна быть ниже нескольких Гц [73–76]. Для уменьшения вибрационных шумов до минимального уровня в используемой для эксперимента СВВ системе ПИ-СТМ были применены четыре вида виброизоляции: активные воздушные демпферы, длинные пружины, набор металлических пластин, разделенных витоновыми прокладками в конструкции механической части микроскопа и демпфирование на токах Фуко [76]. Основная концепция такого многостадийного демпфирования состоит в получении резонансной частоты внешней системы, отличной от резонансной частоты механической части СТМ. СТМ смонтирован на многозвенном антисейсмическом фильтре, состоящем из шести металлических пластин, разделенных витоновыми прокладками. Вся конструкция СТМ

подвешена в сверхвысоковакуумной камере на трех пружинах длиной 0.6 м. Для соединения пружин с верхним фланцем с целью дальнейшего подавления вибраций используются витоновые колечки. Такая конфигурация позволяет уменьшить резонансную частоту до значений, меньших 0.5 Гц. Две другие стадии виброизоляции для низких частот реализованы следующим образом. Демпфирование на токах Фуко основано на применении медных блоков П-образной формы, закрепленных на многозвенном антисейсмическом фильтре и расположенных в непосредственной близости от них Sm-Co магнитов. Вакуумная камера в сочетании с ионным и турбомолекулярными насосами помещена на активном демпфирующем основании. Демпфирующий эффект обеспечивается благодаря надувным камерам, лежащим между четырьмя опорами и основанием. Таким образом, обеспечивается резонансная частота 0.9 Гц для горизонтального отклонения и 2.3 Гц для вертикального смещения, что немного отличается от резонансной частоты системы пружин. Использование такого демпфера позволило полностью подавить низкочастотный шум в диапазоне частот до 40 Гц. Чтобы резонансная частота СТМ была как можно выше, он должен быть предельно жестким, легким и компактным. Резонансная частота такого СТМ весьма велика и как правило, составляет несколько килогерц. Важная особенность рассмотренной сверхвысоковакуумной системы заключается в наличии полевого ионного микроскопа. В экспериментах с использованием сканирующей туннельной микроскопии особую роль играет зондирующее острие. В идеальном случае туннелирование электронов происходит между одной точкой зонда, ближайшей к поверхности образца, и образцом. Однако в некоторых случаях возможно туннелирование из двух (в две) или даже более, точек зондирующего острия, вызывая появление артефактного СТМ-изображения (так называемый эффект иглы) [77,78]. Кроме того, серьезной проблемой является загрязнение зонда, что может приводить к модификации СТМ-изображения. Поэтому данные о характеристиках острия чрезвычайно важны для понимания СТМ изображений. Полевой ионный микроскоп представляет собой мощное средство для характеристики и формирования кончика иглы на атомном масштабе. С использованием полевого ионного микроскопа индивидуальные атомы на кончике зонда могут быть визуализированы как светлые пятна. Путем испарения под действием поля можно получить зондирующее острие с одним атомом на кончике. Установка полевого ионного микроскопа состоит из отрицательного



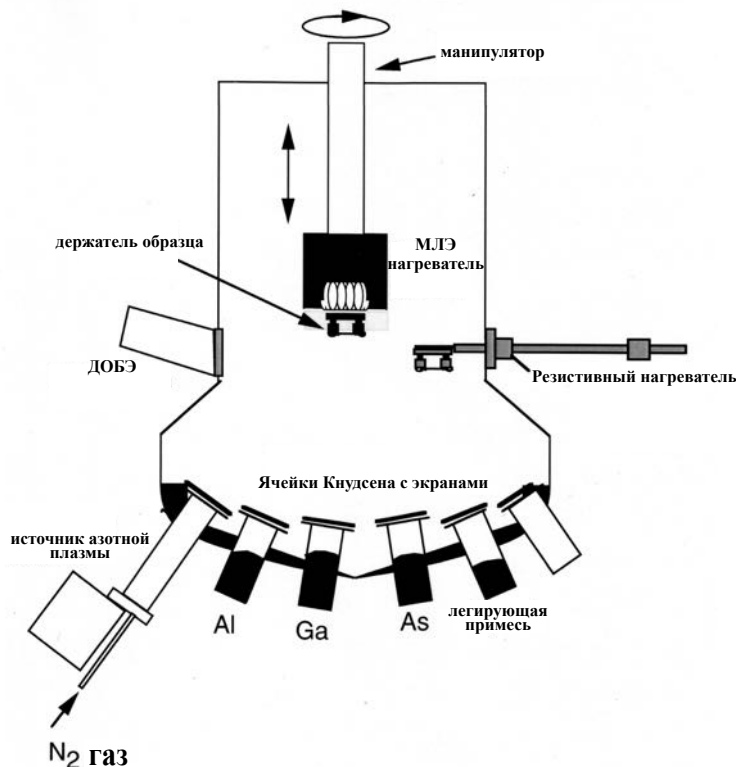
*Рис. 3.4. Последовательность изображений вольфрамовой иглы, полученных с помощью полевого ионного микроскопа, во время медленного испарения под действием электрического поля (а) 7 атомов в плоскости (111), (б) три атома, (в) два атома, (г) один атом.*

электрода с апертурой диаметром 3 мм, жестко связанных между собой микроканальной пластины и экрана (с внешним диаметром 50 мм) и зеркала для отражения полученного изображения в смотровое окно камеры. Вся конструкция объединена в единый блок, соединенный с манипулятором вращения/перемещения. С помощью манипулятора полевой ионный микроскоп можно установить непосредственно над зондом СТМ. Для получения изображения сканирующего острия в камеру напускается газ до давления  $5 \times 10^{-5}$  torr. Высокое электрическое поле  $4.5 \text{ В}/\text{Å}$ , требуемое для полевой эмиссии газа, достигается приложением отрицательного потенциала  $-15 \text{ кВ}$  к электроду. Потенциал на игле при этом поддерживается ниже  $500 \text{ В}$ , чтобы защитить пьезоэлементы и другие части СТМ от повреждения вследствие возможных утечек заряда. Испарение под действием электрического поля используется для удаления различных примесей (в основном оксидные слои) и для придания оптимальной формы кончику иглы. Для получения лучших характеристик ведется непосредственный мониторинг поверхности зонда.

На Рис. 3.4 показана серия ПИ-изображений иглы, выполненной из W(111), во время испарения атомов с кончика зонда с плавным увеличе-

нием электрического поля. Как видно, индивидуальные атомы могут быть разрешены даже при комнатной температуре. Применение рабочей моды ПИМ при комнатной температуре позволяет избежать теплового дрейфа при переключении между режимами работы с использованием СТМ или ПИМ. Камера молекулярно-лучевой эпитаксии расположена на том же демпфирующем основании, что и СТМ/ПИМ установка. Базовое давление в системе поддерживается на уровне  $1 - 2 \times 10^{-10}$  torr посредством магнетодиодного насоса. Для начальной откачки системы используется турбомолекулярный и роторный насосы. После завершения процесса эпитаксиального роста образец передается в СТМ/ПИМ установку через шибер, разделяющий две системы. Помимо системы откачки для обеспечения условий сверхвысокого вакуума, стандартная МЛЭ система состоит из четырех основных частей: набор ячеек Кнудсена с экранами для обеспечения атомных и молекулярных пучков, манипулятор, на котором размещён образец, дифрактометр быстрых отражённых электронов (ДОБЭ) для контроля за качеством эпитаксиального покрытия в процессе роста и блок электроники. Блок электроники включает в себя автоматический контроль за температурой ячеек Кнудсена и подложки. Схематическая диаграмма камеры молекулярно-лучевой эпитаксии, используемой в данной части работы, представлена на Рис. 3.5. В нижней части камеры расположены шесть эффузионных ячеек, выполненных из нитрида бора. Каждая ячейка Кнудсена снабжена собственным затвором (экраном), позволяющим перекрывать исходящий молекулярный (атомный) поток, как автоматически, посредством управления через персональный компьютер, так и вручную. Нагреватель каждой ячейки соединен с источником питания и контролируется блоком обратной связи для стабилизации температуры, при которой обеспечивается молекулярный поток, необходимый для эпитаксиального роста. Держатель образца также снабжен своим нагревателем с контролируемой обратной связью и позволяет нагревать образец до температуры выше  $1000^\circ\text{C}$ , что вполне достаточно для эпитаксиального роста пленок нитрида галлия.

При комнатной температуре азот является инертным газом и не реагирует с металлами третьей группы периодической системы Д.И. Менделеева ввиду сильной тройной связи между двумя атомами, образующими молекулу газа. Для диссоциации газообразного азота в данной работе применялся источник плазмы радиочастотного разряда (ПРП), работающий на частоте 13.56 МГц. Компактность применяемого источника позволила



*Рис. 3.5. Схематическая диаграмма установки молекулярно-лучевой эпитаксии.*

легко совместить его с фланцем, на котором смонтированы эффузионные ячейки для МЛЭ. Энергия возбужденных молекул и атомов азота при использовании данного источника не превышает 10 эВ, что позволяет избежать разрушения ионами поверхности образца. Таким образом, используемый в работе метод ПРР-МЛЭ был успешно применен для выращивания эпитаксиальных пленок нитрида галлия.

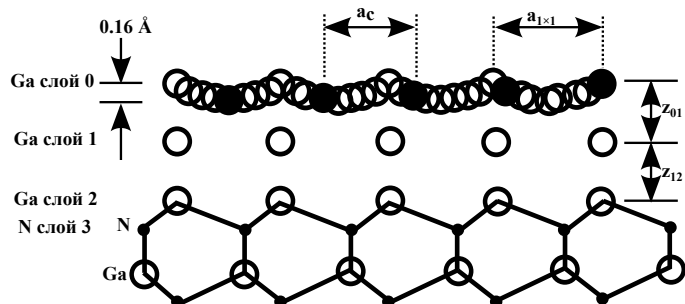
### 3.1.5. Поверхностные структуры GaN(0001)

Нитрид галлия со структурой типа вюрцит является полярным полупроводником с двумя плоскостями спайности (Ga-полярная (0001) и N-полярная (000 $\bar{1}$ )). Поверхностная структура GaN(0001) была детально изучена теоретически и экспериментально ввиду возможности получения высококачественных пленок GaN, выращенных с помощью химического осаждения из паров металлоорганических соединений (Metalorganic Chemical Vapor Deposition - MOCVD) или молекулярно-лучевой эпитаксии. Были обнаружены  $2 \times 2$ ,  $5 \times 5$ ,  $6 \times 4$  и  $1 \times 1$  (псевдо- $1 \times 1$ ) реконструкции поверхности, перечисленные в порядке увеличения поверхностной концентрации Ga

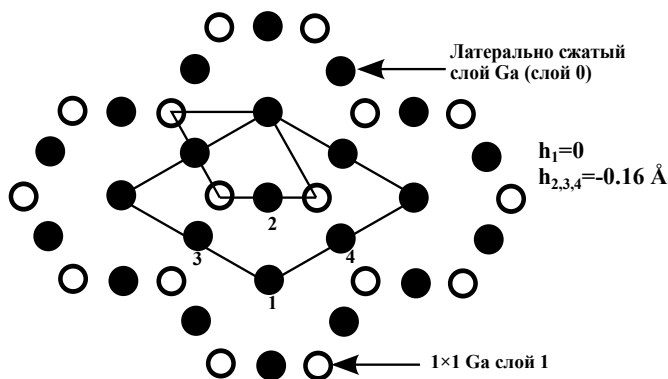
[79, 80]. Типичный MOCVD и МЛЭ рост эпитаксиальных покрытий происходит в условиях избытка атомов галлия. Это обусловлено тем фактом, что получаемые таким образом пленки обладают более гладкой морфологией поверхности. По всей видимости, дополнительный слой атомов галлия на поверхности играет роль поверхностно-активного вещества [81, 82]. Таким образом, с практической точки зрения псевдо- $1 \times 1$  поверхность является первым кандидатом для изучения адсорбции металлов и формирования новых наноструктур. На описании этой структуры следует остановиться более подробно в связи с ее использованием в качестве подложки для изучения адсорбции металлов. В работе [79] было определено, что псевдо- $1 \times 1$  поверхность содержит дополнительно 2-3 монослоя Ga (1 монослой соответствует атомной плотности в плоскости GaN(0001), т.е.  $1.1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ).

Согласно данной модели (Рис. 3.6) [80], на поверхности GaN присутствуют два дополнительных слоя атомов Ga. Первый слой Ga фиксирован в  $1 \times 1$  конфигурации, в то время как второй (верхний) слой имеет сжатую структуру с плотностью атомов Ga, равной 1.3 монослоя. Интересно отметить, что верхний слой Ga в псевдо- $1 \times 1$  поверхности внутренне подвижен при комнатной температуре, давая  $1 \times 1$  структуру, наблюдаемую в СТМ. В структуре, показанной на Рис. 3.6(а), существует дополнительно 2.33 ML атомов Ga. Для моделирования структуры латерально сжатого слоя была предложена  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  ячейка поверхности. Использование такой ячейки позволило смоделировать гексагонально упакованные слои Ga с уменьшенным Ga-Ga межатомным расстоянием  $(\sqrt{3}/2)a_{1 \times 1}$ , где  $a_{1 \times 1} = 3.17 \text{ \AA}$  есть расстояние между атомами Ga для идеальной  $1 \times 1$  поверхности. В этих  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  ячейках четыре атома латерально сжатого гексагонального слоя приходятся на каждые три атома нижележащих гексагональных слоев. Элементарные векторы решетки верхнего слоя повернуты на 30 градусов по отношению к элементарным векторам подложки. Латеральное расстояние между атомами Ga в сжатом слое можно оценить как  $a_c = (\sqrt{3}/2)a_{1 \times 1} = 2.75 \text{ \AA}$ . Слой 1 содержит 3 атома, и слой 0 содержит 4 атома на каждую  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  ячейку поверхности. Также на рисунке показаны две различные временные регистрации слоя 0 относительно слоя 1. Для регистрации 1 атомы Ga (2, 3, 4) в слое 0 компланарны, в то время как атом 1 расположен на  $0.16 \text{ \AA}$  выше этих атомов. Для регистрации 2 атомы Ga (1, 2) расположены на  $0.08 \text{ \AA}$  ниже атомов 3 и 4. В работе [81] было показано, что псевдо- $1 \times 1$  поверхность стабильна, и добавление дополнительных монослоев Ga не изменяет

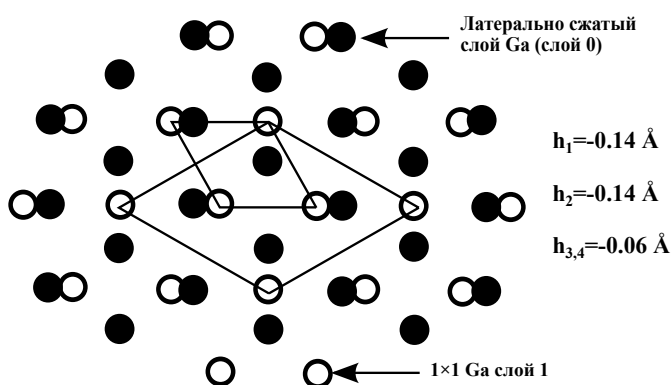
(а) Модель латерально сжатого двойного слоя (усреднение во времени)



(б) Регистрация 1



(в) Регистрация 2



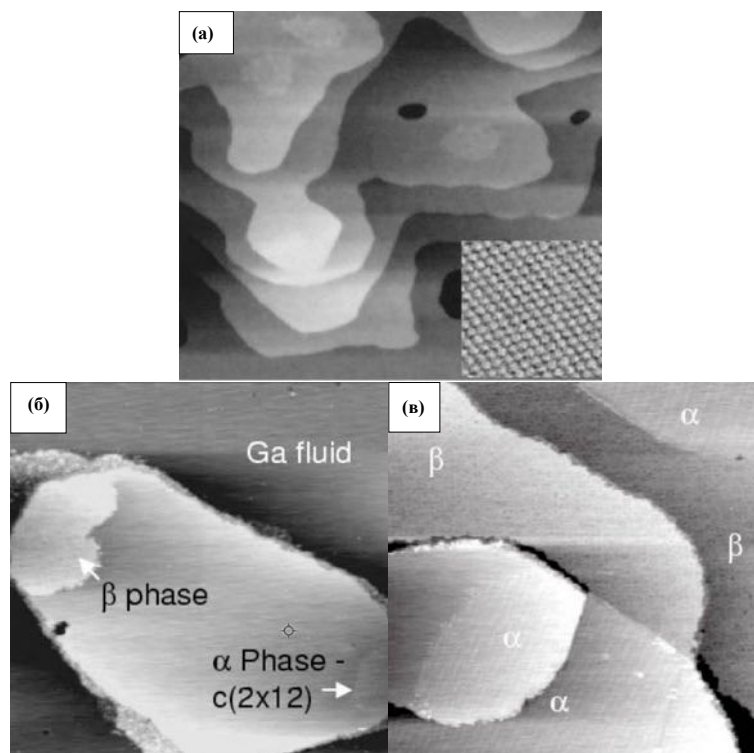
**Рис. 3.6.** (а) Схематическое представление латерально сжатого двойного слоя Ga над GaN(0001) поверхностью. Средние расстояния между слоями  $z_{12}=2.54$  Å и  $z_{01}=2.37$  Å. Пустые и заполненные кружки в слое 0 представляют усредненное во времени изображение атомов Ga. Заполненные кружки в слое 0 соответствуют позициям в определенный момент времени. На (б) и (в) показан вид сверху латерально сжатого двойного слоя Ga над GaN(0001) поверхностью, зарегистрированный в разные моменты времени.



указанной структуры, демонстрируя нулевой коэффициент прилипания.

### 3.1.6. $\alpha$ - и $\beta$ -фазы на поверхности GaN(0001). Кинетика роста

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной системе с базовым давлением  $5 \times 10^{-10}$  torr в камере молекулярно-лучевой эпитаксии и  $5 \times 10^{-11}$  в ПИ-СТМ камере. В качестве подложки использовался коммерческий образец: пленка GaN(0001) толщиной 1.5 мкм, выращенная на карбиде кремния SiC(0001) путем химического осаждения из паров металлорганических соединений. Перед загрузкой в камеру образец подвергался последовательной ультразвуковой чистке в ацетоне, этиловом спирте и дистиллированной воде. Галлий и азот наносились на поверхность образца в МЛЭ камере с применением эффузионной ячейки и источника плазмы радиочастотного разряда соответственно. Слой естественного поверхностного оксида удалялся путем бомбардировки в азотной плазме в течение 30 минут при давлении азота  $1 \times 10^{-4}$  torr и мощности пучка 230 Вт. Ввиду того факта, что ионная бомбардировка генерирует дополнительные дефекты на поверхности образца, для восстановления ее изначальной морфологии была гомоэпитаксиально выращена пленка GaN толщиной 60 нм. Рост пленки являлся одностадийным процессом, проходящим при температуре подложки  $650^\circ\text{C}$  в условиях избытка атомов Ga. При завершении процесса роста, путем выключения источника азотной плазмы, поверхность подвергалась дополнительной адсорбции атомов Ga для приготовления псевдо- $1 \times 1$  (Ga-fluid) поверхности. Метод дифракции отраженных быстрых электронов использовался для наблюдения эпитаксиального роста *in situ*. Источник золота представлял собой тонкую золотую проволоку, намотанную вокруг вольфрамовой спирали. Поток атомов золота контролировался используемым током вольфрамового нагревателя. Величина типичного Au-потока, применяемого в данном исследовании, равнялась 0.2 ML/мин. Эксперименты проводились при комнатной температуре. В случае необходимого нагрева образца использовался метод прямого пропускания постоянного тока через подложку. Контроль за температурой поверхности осуществлялся с помощью пирометра с погрешностью  $\pm 10^\circ\text{C}$ . Для СТМ-исследований использовались как коммерческие Pt-Ir иглы, так и острия, выполненные методом электро-химического травления из проволоки  $\langle 111 \rangle$ -ориентированного кристалла вольфрама. При выполнении



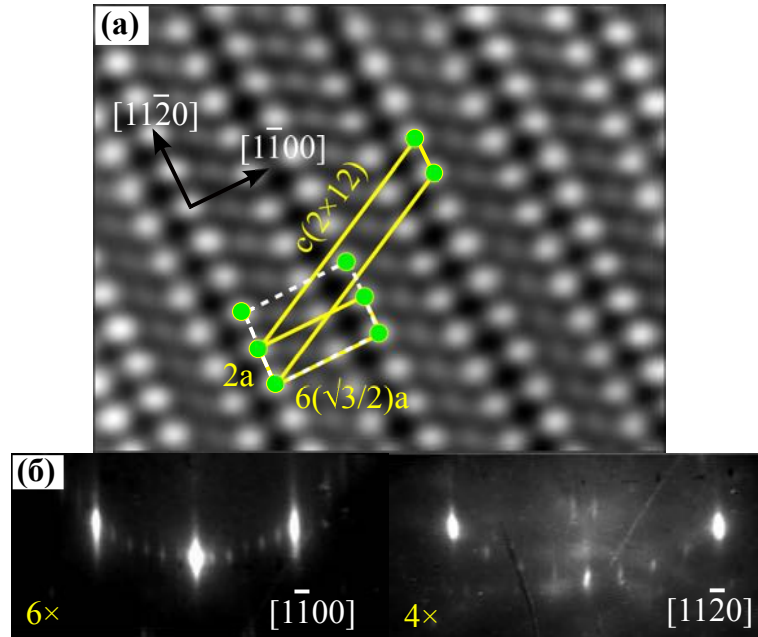
**Рис. 3.7.** СТМ-изображение заполненных состояний (а) «Ga-fluid» ( $3000 \text{ \AA} \times 2800 \text{ \AA}$ ). Вставка показывает СТМ изображение высокого разрешения структуры  $1 \times 1$  ( $40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$ ). Изображение получено при напряжении смещения  $0.1 \text{ В}$ . (б) При покрытии поверхности золотом в количестве  $0.02 \text{ ML}$  в пределах одного домена образуются две поверхностные фазы  $c(2 \times 12)$  и  $\beta$ -фаза ( $1200 \text{ \AA} \times 1200 \text{ \AA}$ ). (в) При покрытии поверхности золотом в количестве  $0.5 \text{ ML}$  наблюдаются обе поверхностные реконструкции  $c(2 \times 12)$  и  $\beta$ -фаза, в то время как чистые Ga fluid домены все еще видны. Туннельный ток -  $20 \text{ пА}$  при напряжении смещения  $-2.8 \text{ В}$ .

описанных выше условий роста GaN на поверхности образца наблюдался двумерный рост террас с характерной шириной порядка сотен ангстрем (Рис. 3.7(а)).

При обычных туннельных условиях СТМ-изображение поверхности «Ga-fluid» как заполненных, так и незаполненных состояний выглядит гладким и лишенным каких-либо особенностей. Но при наличии очень острого зондирующего острия в области малых напряжений смещения на туннельном переходе может быть отмечена гофрировка поверхности  $1 \times 1$  (вставка на Рис. 3.7(а)). При нанесении субмонослойного покрытия золота на подготовленную «Ga-fluid» поверхность при комнатной температуре можно наблюдать на поверхности образование двух новых фаз, а именно соразмерную  $c(2 \times 12)$  реконструкцию ( $\alpha$ -фаза) и несоразмерную  $\beta$ -фазу [83]. Площадь, занятая этими двумя новыми фазами, увеличивается с увеличением степени покрытия начальной поверхности золотом (Рис. 3.7). Рис. 3.7б показывает одновременное образование  $\alpha$ - и  $\beta$ - фаз

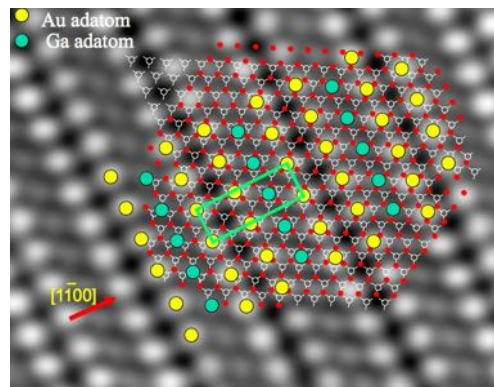
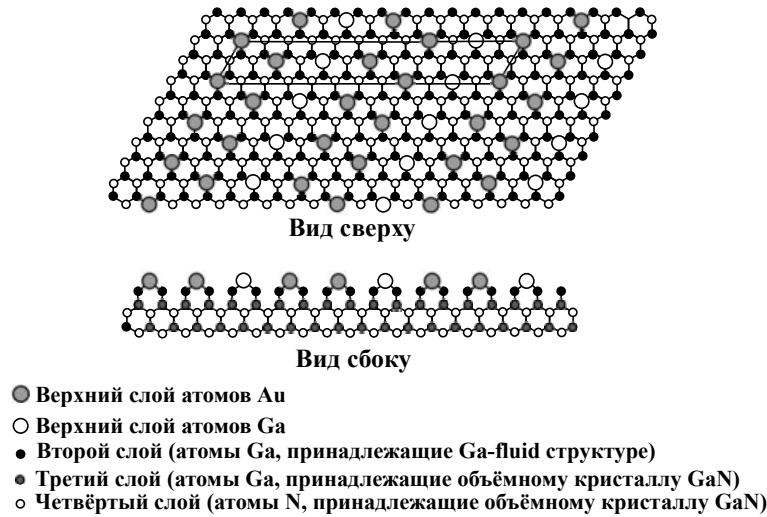
при степени покрытия подложки золотом, равной 0.02 ML. На этом СТМ-изображении области поверхности, занятые двумя упомянутыми выше фазами, расположены на одной и той же террасе (высотой в две атомных ступени GaN(0001)), первоначально занятой псевдо- $1 \times 1$  реконструкцией. Размер террасы составляет порядка 1000 Å. Замечено также наличие большой площади чистой «Ga-fluid» поверхности без наличия центров кристаллизации. Это наблюдение указывает на очень большую длину диффузии (порядка 1000 Å, или даже больше) атомов золота на «Ga-fluid» поверхности. Достигающие поверхности атомы Au будут диффундировать в поисках участков поверхности, при адсорбции на которых свободная энергия системы минимальна. Таким образом, присоединение атомов золота к уже существующим участкам, занятым  $\alpha$  и  $\beta$  фазами, оказывается более энергетически выгодным, чем образование новых центров кристаллизации. На представленном на Рис. 3.7(б) СТМ-изображении  $\beta$ -фаза выглядит явно выше, чем реконструкция  $c(2 \times 12)$ . Действительно, измерение профиля поверхности дает значения высоты 2.0 Å и 0.5 Å, соответственно, для  $\beta$ - и  $\alpha$ - фаз относительно «Ga-fluid» поверхности. Рис. 3.7(в) показывает СТМ-изображение поверхности после нанесения 0.5 ML золота. Большая часть площади занята  $\alpha$  и  $\beta$  фазами, но вероятность обнаружения участков с «Ga-fluid» поверхностью по-прежнему существует. Фактически на каждой террасе присутствуют несколько доменов (1-3) любой из рассмотренных фаз вне зависимости от степени покрытия поверхности золотом. Реконструкция  $c(2 \times 12)$  (Рис. 3.8) представляет наибольший интерес ввиду того факта, что соразмерная фаза образуется на несоразмерной фазе подложки («Ga-fluid»).

$\alpha$ -фаза содержит параллельные атомные ряды, вытянутые вдоль направления  $[11\bar{2}0]$ , в каждом из которых пара ярких рядов разделена одним темным рядом. Элементарная ячейка является прямоугольной, и периодичность вдоль направлений  $[11\bar{2}0]$  и  $[1\bar{1}00]$  равна  $2\mathbf{a}$  и  $6(\frac{\sqrt{3}}{2})\mathbf{a}$ , соответственно ( $\mathbf{a}$ -параметр элементарной ячейки GaN, обладающего структурой типа вюрцит). Периодичность может быть также подтверждена ДОБЭ измерениями, как показано на Рис. 3.8. Из дифракционной картины периодичность  $4 \times$  вдоль направления  $[11\bar{2}0]$  и  $6 \times$  вдоль направления  $[1\bar{1}00]$  отчетливо различима, что соответствует поверхностной ячейке  $c(2 \times 12)$  в реальном пространстве. СТМ-изображения показывают слабую зависимость от напряжения смещения как для изображений заполненных электронных со-



**Рис. 3.8.** (a) Увеличенное СТМ-изображение  $c(2 \times 12)$  реконструкции. Туннельный ток равен 20 пА при напряжении смещения на туннельном контакте 0.4 В, размеры изображения:  $90 \text{ \AA} \times 70 \text{ \AA}$ . (b) Изображение  $c(2 \times 12)$  поверхности, полученное с применением метода ДОБЭ: установлена периодичность  $4 \times$  в направлении  $[11\bar{2}0]$  and  $6 \times$  в направлении  $[\bar{1}100]$ , что соответствует структуре  $c(2 \times 12)$  в реальном пространстве.

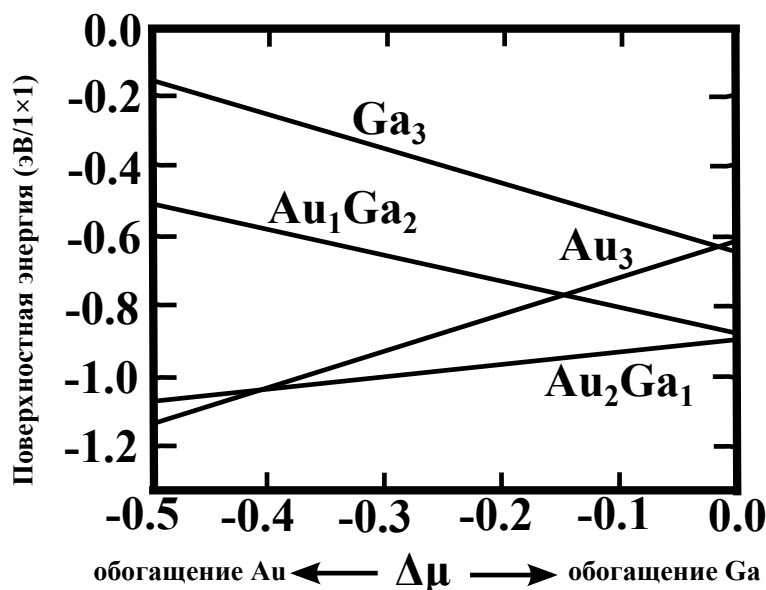
стояний (напряжение на образце менялось от -0.3 В до -3 В), так и для изображений незаполненных электронных состояний (напряжение на образце менялось от 0.3 В до 3 В). Полученные данные хорошо согласуются со спектроскопическими измерениями, указывающими на наличие запрещенной зоны шириной всего 0.4 эВ. Согласно модели, предложенной в работе [80], поверхность «Ga-fluid» состоит из двух слоев атомов Ga. Первый слой Ga имеет структуру  $1 \times 1$ , а второй (верхний) слой содержит 1.3 ML атомов Ga в сжатой конфигурации. Расстояние между атомами Ga в верхнем слое равно  $2.76 \text{ \AA}$  и непропорционально периоду подложки ( $3.19 \text{ \AA}$ ). Таким образом, формирование структуры  $c(2 \times 12)$  обусловлено переходом несоразмерной фазы в соразмерную. Во время этого перехода часть адатомов Ga должна быть удалена с поверхности, а оставшаяся часть – прекратить движение, для формирования стабильной реконструкции. Вследствие того факта, что во время образования  $c(2 \times 12)$  фазы не наблюдалось признаков переноса атомов Ga, входящих в состав наблюдаемой реконструкции поверхности (будет обсуждено позднее), можно предположить, что атомы Ga десорбируются с поверхности, что хорошо согласуется с нулевым значением коэффициента прилипания атомов Ga к «Ga-fluid»-поверхности, полученным в работе [81]. Отсутствие зависимости СТМ-изображения от на-



*Рис. 3.9. Модель  $s(2 \times 12)$ -Au реконструкции поверхности.*

пряжения смещения указывает на топографический характер получаемого изображения, то есть гофрировка соответствует самим атомам поверхности. Простая модель для объяснения  $s(2 \times 12)$ -Au реконструкции представлена на Рис. 3.9.

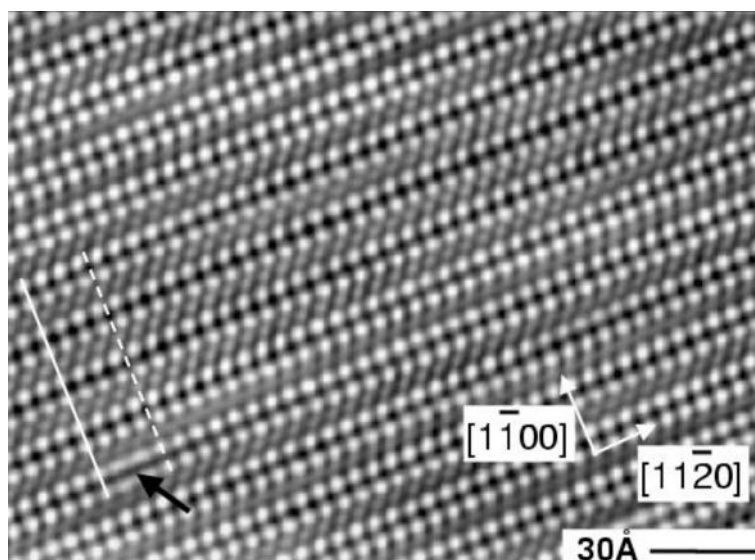
В этой модели первый слой атомов Ga остается нетронутым, в то время как верхний слой атомов Ga на поверхности «Ga-fluid» отсутствует. Более яркие и более темные рефлекссы на СТМ-изображении соответствуют атомам Au и Ga соответственно. Каждая пара рядов, содержащих адатомы Au, разделена одним рядом, содержащим адатомы Ga (обозначим эту структуру как  $\text{Au}_2\text{Ga}_1$ ). Эта модель дает степень покрытия поверхности атомами Au, равную 0.17 монослоя, что вполне сопоставимо с экспериментально определенной величиной  $0.22 \pm 0.5 \text{ ML}$ . Правильность модели подтверждена вычислениями из первых принципов с использованием пакета VASP и псевдопотенциалов из [84, 85]. Блоховские функции электронов в кристалле искались в виде разложения по базису плоских волн с



**Рис. 3.10.** Зависимость свободной энергии поверхности от разности химических потенциалов Au и Ga.

энергией отсечки равной 150 эВ, а сетка Монкхорст-Пака в  $k$ -пространстве была  $3 \times 1 \times 1$ . Ниже приведено сравнение четырех структур ( $\text{Au}_3$ ,  $\text{Au}_2\text{Ga}_1$ ,  $\text{Au}_1\text{Ga}_2$ ,  $\text{Ga}_3$ ) с различным отношением Au/Ga адатомов (нижний индекс указывает число атомов в каждой прямоугольной элементарной ячейке).

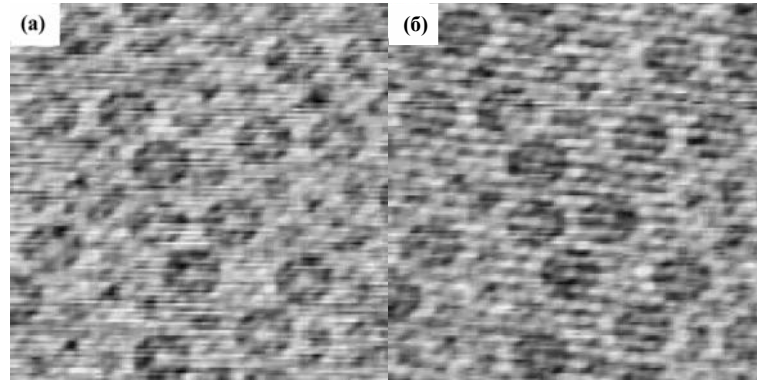
Относительная стабильность различных структур определялась как функция свободной энергии поверхности в зависимости от разности химических потенциалов  $\Delta\mu = \mu_{\text{Au}} - \mu_{\text{Ga}}$  (Рис. 3.10). Структура  $\text{Au}_2\text{Ga}_1$  является наиболее стабильной практически во всем диапазоне разности химических потенциалов  $\Delta\mu$ , подтверждая гипотезу, что более яркие ряды на СТМ-изображении соответствуют адатомам золота, а более темные – адатомам галлия. Вместе с тем вычисления показывают, что упомянутая структура является нестабильной при сохранении 2-х монослоев галлия (плотность атомов Ga в верхнем слое была уменьшена с 1.3 монослоя до 1 монослоя для удовлетворения требованиям соразмерности). В дополнение ко всему, такая модель будет давать существенное различие по высоте между структурой поверхности  $c(2 \times 12)$  и «Ga-fluid», хотя экспериментально наблюдаемое различие составляет всего лишь 0.5 Å. Причина нестабильности для данной модели с двумя слоями атомов Ga, видимо, точно такая же, как и для случая поверхности «Ga-fluid». В случае с «Ga-fluid», модель с двумя дополнительными слоями атомов галлия значительно менее стабильна, чем модель со сжатым вторым верхним слоем атомов Ga, так как первая из вышеупомянутых систем имеет значительно большее Ga-Ga



**Рис. 3.11.**  $250 \text{ \AA} \times 180 \text{ \AA}$  СТМ-изображение незаполненных электронных состояний реконструированной поверхности  $c(2 \times 12)$ , показывающей присутствие дислокаций. Стрелкой на рисунке указана типичная дислокация, расположенная в атомном ряду, содержащем димеры золота на поверхности. Димеры золота слева от дислокации располагаются в одну линию с димерами золота в соседних рядах (отмечено сплошной линией), в то время как димеры справа от дислокации сдвинуты относительно димеров соседних рядов на величину атомной решетки  $a$ .

расстояние между двумя ближайшими атомами ( $3.19 \text{ \AA}$ ) в сравнение с оптимальным Ga-Ga расстоянием в объемном кристалле Ga ( $2.76 \text{ \AA}$ ). Таким образом, система с двумя монослоями Ga может существовать только при условии сжатого верхнего слоя Ga. Однако, существование сжатого слоя невозможно при существовании соразмерной структуры, какой является  $c(2 \times 12)$ . Таким образом, только один слой атомов Ga может присутствовать в случае возникновения  $c(2 \times 12)$ , и удаление поверхностного слоя атомов Ga имеет место для стабилизации поверхности. Расстояние между парой атомов золота, принадлежащих ближайшим атомным рядам, полученное из СТМ-изображения (Рис. 3.9), составляет  $6.9 \pm 0.1 \text{ \AA}$ , что на  $1.4 \text{ \AA}$  больше значения, полученного из структурной модели (Рис. 3.9). Иначе говоря, позиция каждого из двух атомных рядов золота смещена на  $0.7 \text{ \AA}$  в направлении  $[1\bar{1}00]$  и  $[\bar{1}\bar{1}00]$ , соответственно. Происхождение этого сдвига не совсем понятно. Возможно, атомы золота отклоняются от первоначальных позиций, испытывая Кулоновское отталкивание. В пользу сильного взаимодействия между атомами золота говорит и другой факт.

Рис. 3.11 показывает дефекты типа дислокации, особенно часто наблюдаемые на реконструированной поверхности  $c(2 \times 12)$  после нагрева образца до температуры  $300 - 400^\circ$ . Стрелкой на рисунке отмечена одна из



**Рис. 3.12.** СТМ-изображение заполненных (а) и незаполненных (б) электронных состояний  $\beta$ - фазы

таких дислокаций (отсутствующая пара атомов золота). Димеры золота справа от указанной дислокации сдвинуты вдоль направления  $[11\bar{2}0]$  на величину периода элементарной ячейки **a**. Наблюдаемый факт свидетельствует о том, что взаимодействие между парой атомов Au-Au более сильное, чем между парой атомов Au-Ga. Другой характерной фазой, наблюдаемой на поверхности образца, является так называемая несоразмерная  $\beta$ - фаза. Рис. 3.12 показывает СТМ-изображение заполненных и незаполненных электронных состояний  $\beta$ - фазы. Изображение состоит из гексагонально упакованных элементов (выступов) с ближайшим расстоянием между соседями, равным  $8.6 \text{ \AA}$ .

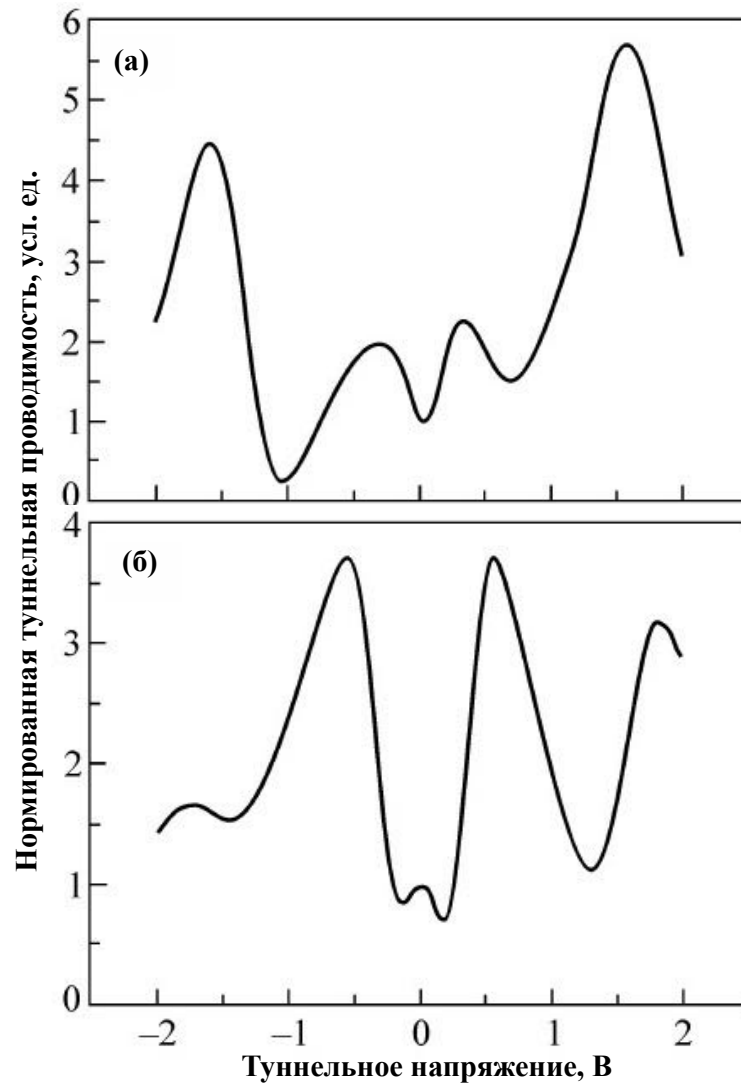
СТМ-изображения (Рис. 3.12) получены при напряжениях  $\pm 5 \text{ В}$  и туннельном токе, равном  $50 \text{ пА}$ . Как можно ожидать из измеренных спектров туннельной проводимости (Рис. 3.13), контраст СТМ-изображения незаполненных состояний ( $+0.5 \text{ В}$ ) должен быть выше контраста изображения заполненных состояний ( $-0.5 \text{ В}$ ), что полностью подтверждается в эксперименте (Рис. 3.12). Представленная на СТМ-изображении структура является разупорядоченной по своей природе. Высота и положение плотно упакованных выступов не поддаются точному определению (скорее имеет место некоторый разброс параметров). Кроме того, модуляционная картина в виде колец также хаотически распределена по поверхности. На этом основании резонным выглядит предположение считать несоразмерную  $\beta$ -фазу состоящей из двумерных островков золота, расположенных на нижележащей поверхности «Ga-fluid». Об этом свидетельствуют следующие факты. Во-первых, различие в высоте между  $\beta$ - фазой и поверхностью «Ga-fluid» составляет всего  $2 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с межслоевым расстоянием ( $1.73 \text{ \AA}$ ) для плоскости Au(111) (Разность высот между



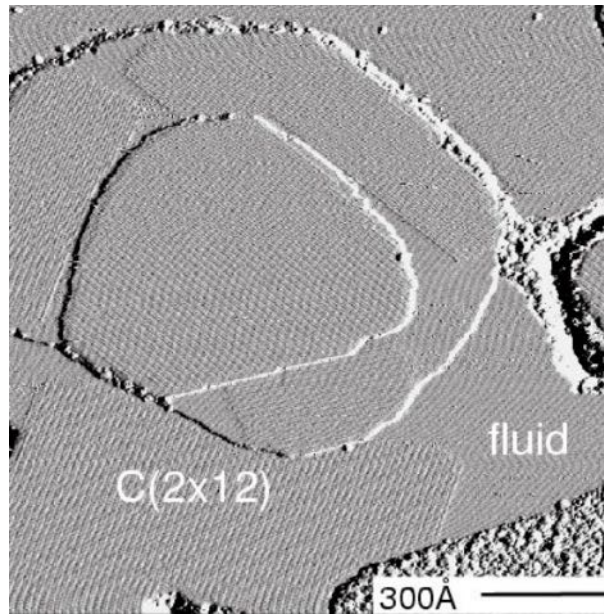
структурой  $c(2 \times 12)$  и поверхностью «Ga-fluid» составляет лишь  $0.5 \text{ \AA}$ . Во-вторых, расстояние между двумя ближайшими максимумами в СТМ-изображении  $\beta$ - фазы составляет  $8.6 \text{ \AA}$ , что не является кратной величиной для параметра кристаллической решетки GaN ( $3.19 \text{ \AA}$ ). Однако это значение почти точно в три раза превосходит постоянную решетки золота в плоскости (111) ( $2.88 \text{ \AA}$ ). Таким образом, данная структура может быть объяснена возникновением на поверхности «Ga-fluid» островков чистого золота Au(111), а наличие кольцеобразной модуляционной картины вызвано остаточным напряжением, возникающим из-за 4% расхождения параметров элементарных ячеек Au ( $2.88 \text{ \AA}$ ) и «Ga-fluid» ( $2.76 \text{ \AA}$ ). При формировании  $\beta$ -фазы первоначально подвижные атомы Ga, расположенные в верхнем слое структуры «Ga-fluid» должны прекратить движение, что может приводить к их сегрегации на поверхности, образованной атомами золота. Расхождение параметров элементарных ячеек Au и GaN значительно больше (10 %). Именно этим фактом объясняется рост плоских пленок золота на поверхности «Ga-fluid» и создание трехмерных островков золота на поверхности GaN.

Представленные спектры (Рис. 3.13) имеют ярко выраженный металлический характер, что вполне естественно, по крайней мере для  $\beta$ - фазы, так как она состоит практически целиком из атомов Au.

Сосуществование двух фаз показывает, что разница между энергиями, необходимыми для формирования структуры  $c(2 \times 12)$  и  $\beta$ -фазы, относительно невелика. Но для практических приложений наличие резкого и однофазного интерфейса предпочтительнее, чем сосуществование нескольких фаз. На основе структурных моделей двух упомянутых выше фаз был предложен способ получения поверхности, содержащей одну фазу, с использованием кинетически управляемого роста. Концентрация атомов Ga в «Ga-fluid» структуре и в  $c(2 \times 12)$  фазе составляет около 2.3 монослоя и 1.1 монослоя соответственно. То есть около 1.2 монослоя атомов Ga удаляются в процессе формирования структуры  $c(2 \times 12)$ . Это относительно медленный процесс, включающий в себя значительные смещения атомов Ga. С другой стороны, формирование несоизмеримой  $\beta$ -фазы не включает в себя процессы массопереноса. Таким образом, ее формирование является кинетически более благоприятным, чем формирование  $c(2 \times 12)$  фазы. В результате относительная площадь поверхности, занятой  $c(2 \times 12)$  фазой должна быть больше при меньшей величине Au потока (чтобы обес-



**Рис. 3.13.** Нормированная туннельная проводимость, измеренная над (а)  $\beta$ - фазой (б)  $c(2 \times 12)$  структурой



**Рис. 3.14.** *Одинокaя  $c(2 \times 12)$  структура, приготовленная с использованием малого значения величины  $Au$  потока (0.1 ML/мин.). На рисунке представлено продифференцированное СТМ-изображение для лучшей демонстрации маленькой гофрировки  $c(2 \times 12)$  фазы. Находящаяся в центре изображения наивысшая терраса полностью покрыта структурой  $c(2 \times 12)$ . На следующей террасе присутствуют три домена структуры  $c(2 \times 12)$  вдоль  $\{110\}$  направлений. Неупорядоченная структура в нижнем правом углу СТМ-изображения представляет собой изначально неупорядоченную структуру.*

печить достаточное время для поверхностной релаксации), и становиться меньше при более высоких значениях  $Au$  потока (образование  $\beta$ - фазы становится предпочтительным). Подтверждение этому представлено на Рис. 3.14, который показывает, что значительная часть поверхности занята  $c(2 \times 12)$  структурой, полученной с использованием малого значения (0.1 ML/мин.) величины потока (нормальный поток  $Au$  составляет около 0.2 ML/мин.). Формирование одиночной  $c(2 \times 12)$  структуры также указывает на то, что  $c(2 \times 12)$  фаза энергетически более выгодна, чем  $\beta$ -фаза при низкой величине  $Au$  потока. С другой стороны, с увеличением потока в 10 раз (2ML/мин.), формирование  $c(2 \times 12)$  фазы подавляется, но все же ее можно обнаружить (на  $\sim 20\%$  площади). Этот факт дополнительно подтверждает, что  $c(2 \times 12)$  фаза энергетически более выгодна.

Как было указано выше, примерно 1.2 ML Ga удаляется с поверхности «Ga-fluid» при формировании фазы  $c(2 \times 12)$ . Сразу возникает вопрос: куда девается избыток атомов Ga? Существует две возможности: (1) избыточные атомы Ga десорбируются с поверхности; (2) избыточные атомы Ga остаются на поверхности, индуцируя таким образом значительный массоперенос. Из-за сосуществования двух фаз во многих случаях можно

предположить, что образование  $\beta$ -фазы является результатом массопереноса при формировании фазы  $c(2 \times 12)$ . Тем не менее, успешная подготовка чистой  $c(2 \times 12)$  поверхности отрицает такую возможность. Таким образом, избыток атомов Ga в процессе формирования  $c(2 \times 12)$  фазы десорбируется с поверхности, что хорошо согласуется с нулевым значением коэффициента прилипания избыточного Ga на поверхности «Ga-fluid» .

### 3.1.7. Особенности спектров туннельной проводимости $\alpha$ - и $\beta$ -фаз на поверхности GaN(0001)

Остановимся теперь более подробно на проведенных спектроскопических измерениях. Спектры туннельной проводимости, представленные на Рис. 3.13, были измерены как для  $\alpha$ -фазы, так и для  $\beta$ -фазы [86]. Перед проведением измерений зондирующее острие располагалось над выбранным участком поверхности при фиксированных туннельных параметрах:  $I_t = 50$  пА;  $U_t = -2.0$  В. Спектр туннельной проводимости, измеренный над структурой  $c(2 \times 12)$  ( $\alpha$ -фаза), показывает пик при нулевом напряжении смещения. Кроме того, ясно различимы два провала в спектре нормированной туннельной проводимости при значениях напряжения, равных 0.25 В и -0.15 В, и два пика при значениях: 0.5 В и -0.5 В. Такое поведение туннельной проводимости связано с квазиодномерным характером плотности электронных состояний вдоль двухрядных цепочек атомов структуры  $c(2 \times 12)$  [87]. Электронные состояния таких цепочек могут быть описаны простым модельным гамильтонианом.

$$\hat{H} = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_{1k} a_{1k\sigma}^+ a_{1k\sigma} + \varepsilon_{2k} a_{2k\sigma}^+ a_{2k\sigma} + T a_{1k\sigma}^+ a_{2k\sigma} + h.c., \quad (3.1)$$

где выражение  $\varepsilon_{1k} = \varepsilon_{2k} = t \cdot \cos(ka)$  описывает одномерный энергетический спектр электронов не взаимодействующей с окружением цепочки атомов,  $t$ -матричный элемент взаимодействия между двумя ближайшими участками вдоль каждой цепочки атомов структуры  $c(2 \times 12)$ ,  $a_{ik\sigma}^+$  ( $a_{ik\sigma}$ )-оператор рождения (уничтожения) электронов в состоянии с моментом  $k$  и спином  $\sigma$  в  $i$ -цепочке ( $i=1,2$ ). Последнее слагаемое в гамильтониане соответствует взаимодействию между двумя ближайшими соседями в различных цепочках с матричным элементом взаимодействия  $T$ . Точное значение запаздывающей электронной функции Грина каждой цепочки атомов в  $k$ -

пространстве может быть представлено в виде:

$$G_{kk}^1 = \frac{\omega - \varepsilon_{2k}}{(\omega - \varepsilon_{1k})(\omega - \varepsilon_{2k}) - T^2} \quad (3.2)$$

Полюса функций Грина определяют электронный спектр структуры, содержащей двухрядные цепочки атомов:

$$\omega_{\pm} = t \cdot \cos(ka) \pm T \quad (3.3)$$

Плотность состояний вдоль каждой из взаимодействующих атомных цепочек может быть выражена как:

$$-\frac{1}{\pi} \text{Sp}_k \text{Im}(G_{kk}^{1(2)}(\omega)) = \nu_{1(2)}(\omega) \quad (3.4)$$

Таким образом, можно говорить о наличии двух расщепленных квазиодномерных энергетических зон шириной  $2t$ . В симметричном случае можно получить расщепленные энергетические состояния и одномерный характер плотности электронных состояний:

$$\nu_{1,2}(\omega) = \frac{1}{2ta} \left( 1 - \left( \frac{\omega - T}{t} \right)^2 \right)^{-1/2} + \frac{1}{2ta} \left( 1 - \left( \frac{\omega + T}{t} \right)^2 \right)^{-1/2} \quad (3.5)$$

Резонно предположить, что матричные элементы  $t$  и  $T$  сравнимы по величине, так как расстояние между двумя ближайшими цепочками равно расстоянию между ближайшими атомами вдоль цепочки. Очевидно, что можно ожидать появление двух провалов в спектрах туннельной проводимости, когда значение напряжения смещения  $V$  достигает значения, характерного для энергетического центра каждой расщепленной одномерной зоны:  $eV = \pm T$ . Когда величина  $eV$  близка к энергетическим значениям краев зон:  $eV = -T \pm t$  или  $eV = T \pm t$ , значение туннельной проводимости сильно увеличивается, так как одномерная плотность электронных состояний на краях зоны подчиняется степенному закону со степенным показателем  $-\frac{1}{2}$ . Похожее поведение локальной туннельной проводимости в зависимости от напряжения смещения в окрестности двухрядных цепочек атомов структуры  $s(2 \times 12)$  наблюдается при экспериментальных СТС измерениях (Рис. **3.13б**). Особенности в туннельной проводимости сглажены вследствие взаимодействия с подложкой, но пики в кривой  $\frac{dI/dV}{I/V}$ , соответствующие границам каждой расщепленной одномерной зоны, ясно видны вблизи нуля напряжения смещения и при значениях туннельного

напряжения, равных 0.5 В и -0.5 В. На кривой также присутствуют два провала при значениях напряжения, равных 0.25 В и -0.15 В. В отличие от структуры  $c(2 \times 12)$ , туннельная проводимость, измеренная над участком поверхности, содержащем  $\beta$ -фазу, не имеет особенностей, связанных с квазиодномерной плотностью электронных состояний. Пик в спектре туннельной проводимости вблизи нуля напряжения смещения отсутствует: на  $\frac{dI/dV}{I/V}$  кривых отчетливо виден провал в области  $eV=0$ . При значениях туннельного напряжения, равных 0.2 В и -0.2 В для  $\beta$ -фазы были обнаружены два пика вместо провалов, характерных для структуры  $c(2 \times 12)$ . Такое поведение локальной туннельной проводимости, в особенности провал вблизи нуля напряжения смещения, связано с разупорядоченной двумерной поверхностной структурой в  $\beta$ -фазе.

### 3.1.8. Краткие выводы

1. При адсорбции атомов золота на обогащенную Ga поверхность GaN(0001) обнаружено сосуществование двух фаз: соразмерной  $c(2 \times 12)$  реконструкции поверхности и несоизмеримой  $\beta$ -фазы. При формировании фазы  $c(2 \times 12)$  выявлен фазовый переход, соответствующий переходу несоизмеримой фазы в соразмерную, при котором часть верхнего слоя атомов галлия удаляется с поверхности и замещается адатомами галлия и золота. Исходя из первопринципных расчетов, предложена модель, дающая качественное понимание процессов формирования структуры  $c(2 \times 12)$ . Экспериментально обнаружено, что несоизмеримая  $\beta$ -фаза состоит преимущественно из атомов золота.
2. Измерения, проведенные методом сверхвысоковакуумной сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии, выявили квазиодномерный характер плотности электронных состояний над двухрядными цепочками атомов структуры  $c(2 \times 12)$  и разупорядоченную двумерную плотность электронных состояний в  $\beta$ -фазе. Для получения резкого и однофазного интерфейса на основе структурных моделей  $c(2 \times 12)$ - и  $\beta$ - фаз был предложен способ получения поверхности, содержащей одну фазу, с использованием кинетически управляемого роста.

3. Показано, что реконструированная при адсорбции золота поверхность GaN(0001) обеспечивает атомно-гладкую морфологию и высокую температурную стабильность, что может быть использовано для проектирования свойств интерфейса «нитрид галлия - гетероструктура» на атомном уровне.

## § 3.2. Адсорбция атомов висмута на поверхности $7 \times 7$ -Si(111)

### 3.2.1. Введение

Рост тонких металлических пленок на поверхности полупроводников длительное время подвергался обширным экспериментальным и теоретическим исследованиям [88–92]. В работе [89] методами дифракции медленных электронов и Оже-электронной спектроскопии была изучена адсорбция атомов алюминия на поверхности кремния Si(110). Было доложено о возникновении на поверхности упорядоченных Si(110)-Al поверхностных структур « $1 \times 9$ »,  $2 \times 1$ ,  $1 \times 1$  в зависимости от степени покрытия и температуры подложки. В частности, отжиг образца кремния с пленкой алюминия толщиной в несколько монослоев дает реконструкцию поверхности  $1 \times 1$  при температуре  $400^\circ\text{C}$ , реконструкцию  $2 \times 1$  при  $450^\circ\text{C}$  и реконструкцию « $1 \times 9$ » при  $600^\circ\text{C}$ . Кроме того, сообщается о начале эпитаксиального роста домена Al(110). Авторы работы [90] с помощью методов квадрупольной масс-спектрометрии, дифракции медленных электронов и электронной Оже-спектроскопии обнаружили три фазы адсорбции Ga на поверхности Si(110):  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ , из которых две первые являются двумерными. Покрытие насыщения равняется 0.11 и 0.17 монослоя для  $\alpha$ -,  $\beta$ -фазы, соответственно. В диапазоне температур от 750 К до 800 К существуют обе двумерные структуры, а при температурах, лежащих в диапазоне 800–870 К, стабильно существует только  $\alpha$ -фаза. При температурах выше 870 К адсорбции на поверхности Si(110) не наблюдается. В работе [91] для изучения адсорбции сурьмы на низкоиндексных поверхностях кремния использовалась фотоэмиссионная спектроскопия, вызванная синхротронным излучением. Главный результат, изложенный авторами, сводится к утверждению, что уровень Ферми пересекает минимум зоны проводимости кремния при степени покрытия поверхности сурьмой, достигающей одного монослоя. В работе [92] при помощи методов дифракции медленных электронов и элек-

тронной Оже-спектроскопии были изучены упорядоченные поверхностные фазы в системе Sb/Si(110), которые были определены в результате процесса десорбции сурьмы из субмонослойного покрытия на поверхности Si(110).  $\beta(2 \times 3)$ -фаза характерна в диапазоне покрытия поверхности от 1 до 0.85 монослоя сурьмы, фаза  $(2 \times 1)$  для степени покрытия от 0.85 до 0.6 монослоя сурьмы, и фаза  $\alpha(2 \times 3)$  для области от 0.6 до 0.3 монослоя. Для значений степени покрытия ниже 0.3 монослоя можно наблюдать сосуществование двух поверхностных фаз:  $\alpha(2 \times 3)$  и  $\begin{pmatrix} 0 & 14 \\ 1 & -2 \end{pmatrix}$ . Авторами была предложена структурная модель тримерного типа, описывающая наблюдаемые структуры поверхности. Учитывая, что применимость хорошо упорядоченных структур в электронных, оптических или магнитных устройствах существенно зависит от их размера и распределения, необходимо полное понимание процессов, регулирующих рост таких структур. Широко признано, что металлы на полупроводниковых поверхностях растут преимущественно в режиме Странски-Крастанова. В этом режиме из-за релаксации поверхностной энергии рост трехмерных островков (3D), как правило, следует за начальным образованием смачивающего слоя [93, 94]. Этот механизм роста рассматривается как существенный недостаток для создания плоских хорошо упорядоченных металлических слоев на поверхности полупроводников, применимых для приложений квантовой электроники. Однако для нескольких эпитаксиальных систем сообщалось о других необычных моделях роста. Например, были экспериментально реализованы плоские двумерные (2D) островки Pb, Ag на кремнии [95, 96], а также хорошо упорядоченные эпитаксиальные сверхтонкие пленки Mg на кремнии [97]. В настоящее время понимание этих явлений в значительной степени основано на квантово-размерных эффектах в верхнем металлическом слое, которые влияют на отталкивающее взаимодействие между границей раздела и поверхностью пленки, приводя к стабилизации тонкой пленки [98]. Висмут, как типичный полуметалл, также привлекал широкое внимание исследователей [99–101], в основном из-за его очень интересных электронных свойств, таких как высокая подвижность носителей, их малая эффективная масса и большая длина волны Ферми. Кроме того, в последнее время в электроосажденной двухслойной пленке наблюдалось чрезвычайно высокое магнитосопротивление, что было связано с превосходной кристаллическостью пленки [102]. Висмут, подобно металлам, имеет высокую плотность атомной упа-



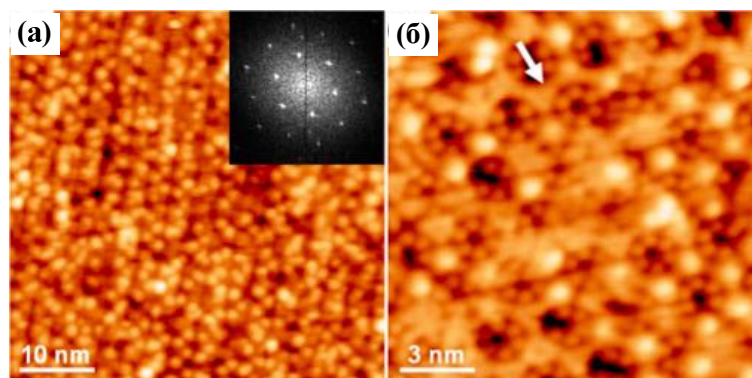
ковки, но его квазикубическая слоистая структура с двухслойной укладкой свидетельствует о ковалентоподобном характере кристаллической структуры [103]. В работе [99] методами квадрупольной масс-спектрометрии, Оже-спектроскопии и дифракции медленных электронов была исследована адсорбция висмута на поверхности Si(110). Авторы приходят к заключению о возникновении на поверхности двух двумерных фаз и одной объемной фазы. Обе двумерные фазы имеют одинаковое покрытие насыщения, равное  $\frac{1}{6}$  монослоя. После отжига двумерной фазы при высокой температуре с помощью дифракции медленных электронов наблюдалось возникновение на поверхности упорядоченной Si(110)- $2 \times 3$  структуры. В работе [100] описан рост тонких (0.1-2 мкм) эпитаксиальных пленок чистого висмута, выращенных при повышенных температурах на монокристаллических подложках из фторида бария с ориентацией (111) с использованием методов молекулярно-лучевой эпитаксии. Электронно-микроскопические наблюдения показали, что пленки не имеют никаких дефектов на масштабе 0.1 мкм. Пленки растут так, что их тригональная ось параллельна оси (111) подложки. Доказательством монокристаллической природы выращенных пленок являлось их зависящее от температуры удельное сопротивление при температурах ниже 6 К, что скорее характерно для объемного монокристалла, нежели поликристалла. Авторы [101] при исследовании адсорбции Bi на поверхности Si(111) с помощью новой экспериментальной техники на основе фотоэлектронной голографии установили, что адатомы Bi образуют тримерную структуру. В более поздних работах обозначены новые возможные применения для тонких пленок Bi, таких как высокочувствительные измерительные датчики поля [102] или матрицы для роста органических полупроводников [104, 105]. Большая часть выполненных работ описывает либо процессы, происходящие на поверхности, связанные с напылением субмонослойного покрытия Bi, либо рост многослойных пленок с толщиной, достигающей 0.1 мкм. Фазовые переходы, возможные при росте пленок толщиной в несколько атомных слоев, изучены не были, и поэтому эта область исследований представляет большой интерес для физики конденсированного состояния. Несмешиваемость с Si делает Bi/Si удобной системой для изучения роста тонких металлических пленок. Объемная структура висмута обладает тригональной симметрией с двумя атомами на элементарную ячейку (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ). Эта структура является лишь небольшим искажением простой кубической структуры. Конечным

результатом этого искажения является то, что каждый атом имеет три равноотстоящих ближайших соседа и три соседа, расположенных на немного большем расстоянии. Это приводит к образованию «складчатых» слоев атомов, перпендикулярных направлению (111) псевдокубической структуры, внутри которых каждый атом образует три пирамидальные связи со своими ближайшими соседями. Немного более отстоящие атомы находятся уже в соседнем слое [106]. При сколе кристалла происходит разрыв связей между слоями.

### 3.2.2. Образование смачивающего слоя

Эксперименты по нанесению на поверхность Si(111)- $7\times 7$  атомов висмута проводились в сверхвысоковакуумной системе (давление порядка  $1\times 10^{-10}$  Торр), содержащей полевой ионный микроскоп и сканирующий туннельный микроскоп. В качестве подложек использовались пластины Si(111), допированные фосфором, с проводимостью n-типа и удельным сопротивлением 1.4-1.7 Ом·см. Реконструкция  $7\times 7$  на поверхности Si(111) получалась в результате быстрого нагрева образца до температуры 1500 К путем пропускания через него постоянного тока. Висмут наносился при комнатной температуре на свежеприготовленную поверхность Si(111)- $7\times 7$  из покрытого алюминием вольфрамового тигеля. Скорость напыления Вi определялась *ex situ* с помощью экспериментов по обратному рассеянию Резерфорда с погрешностью меньше 6%. Один монослой квазикубической пленки Вi ( $1\text{ ML}_{012}$ ) определяется как плотность атомов Вi в псевдокубической Вi{012} плоскости ( $9.06\times 10^{14}$  атомов/см<sup>2</sup>). *Ab initio* вычисления модели для описания структуры пленки Вi{012} подробно представлены в работе Сайто [107]. Висмут имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру, которая также может быть понята как псевдокубическая (деформированная кубическая). Для индексации поверхности кристалла используются простейшие гексагональные координаты, где  $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = 4.546\text{ \AA}$  и тригональная ось  $|\mathbf{c}| = 11.8\text{ \AA}$  [106]. Плоскости {012} и {001} в нашей простой гексагональной индексации соответствуют плоскостям (001) и (111) при псевдо-кубическом индексировании соответственно. Плоскости Вi{012} пересекаются друг с другом под углами  $92.5^\circ$  или  $87.5^\circ$ , а их объемное межслоевое расстояние составляет  $3.28\text{ \AA}$ . Другими словами,  $1\text{ ML}_{012}$  имеет толщину  $3.28\text{ \AA}$ . Когда кристалл Вi рассматривается с направления,

соответствующего его тригональной оси [001], он выглядит как слоистая структура (с бислоем  $BL_{001}$  как наименьшей составляющей), с ковалентно-подобными связями внутри бислоя и связями типа Ван-дер-Ваальса между бислоями (плотность атомов в ковалентно связанной двухслойной плоскости  $Vi(001)$ :  $1 BL_{001} = 1.14 \times 10^{15}$  атомов/ $cm^2$ ; атомная плотность одного монослоя для  $Si(111)$ :  $1 ML_{Si} = 7.83 \times 10^{14}$  атомов/ $cm^2$ ).



**Рис. 3.15.** (а) Топографическое СТМ изображение смачивающего слоя  $Vi$  на поверхности  $Si(111)-7 \times 7$ , сформированного путем нанесения одного монослоя  $Vi$  на поверхность  $Si(111)-7 \times 7$  при комнатной температуре; Размер кадра  $50 \times 50 \text{ нм}^2$ ,  $U_t = +2.0 \text{ В}$ ; На вставке показано двумерное преобразование Фурье, полученное из СТМ-изображения; (б) СТМ изображение ( $15 \times 15 \text{ нм}^2$ ,  $U_t = -1.5 \text{ В}$ ), полученное путем отжига смачивающего слоя, показанного на рис. 3.15(а), при  $450 \text{ К}$  в течении  $10$  минут.

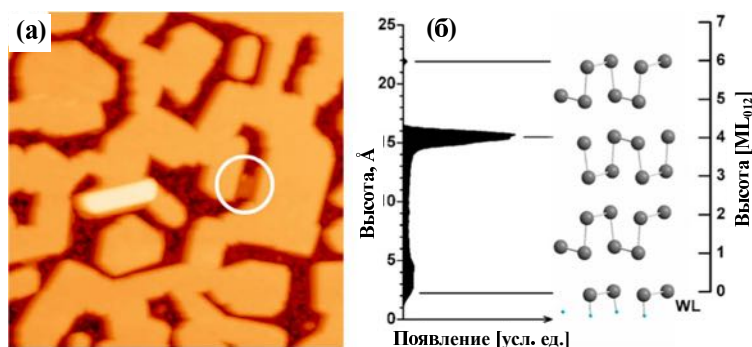
На начальном этапе роста  $Vi$  на поверхности  $Si(111)-7 \times 7$  при комнатной температуре образуется смачивающий слой (wetting layer-WL), состоящий из кластеров, содержащих атомы  $Vi$  [108, 109]. СТМ изображение представлено на рис. 3.15(а). Толщина смачивающего слоя была определена как  $1 \pm 0.1 ML_{Si}$  как из СТМ экспериментов, так и из экспериментов с использованием метода дифракции медленных электронов (ДМЭ) путем наблюдения начального формирования упорядоченной фазы  $Vi$ . Принимая во внимание результаты СТМ, показывающие, что кластеры  $Vi$  ограничены в пределах половины элементарных ячеек поверхности  $7 \times 7$ , и не существует преимущественных участков нуклеации между двумя половинками (FHUC и UHUC) элементарной ячейки  $Si(111)-7 \times 7$ , становится возможным оценить число атомов  $Vi$ , образующих один кластер, как равное  $24 \pm 3$ . Однако точная структура кластера не определена. Двумерное быстрое преобразование Фурье (2D FFT), вычисленное (с использованием программного обеспечения WSxM; <http://www.nanotec.es>) из СТМ-изображения, показанное на вставке на рис. 3.15(а), указывает на то, что симметрия структуры  $Si(111)-7 \times 7$  все еще присутствует [110]. На СТМ

изображении (рис. 3.15(б)) представлен смачивающий слой Вi после отжига в течение 10 минут при температуре 450К. Полученное изображение напоминает структуру  $7 \times 7$ . На СТМ изображении хорошо просматриваются угловые адатомы Si и угловые дефекты, характерные для поверхности Si(111)- $7 \times 7$ , что дает дополнительное доказательство того, что структура  $7 \times 7$  сохраняется на границе раздела Si-Vi. Кроме того, наблюдается локальное расположение кластеров Вi в форме медовых сот, вызванное отжигом (обозначено стрелкой на рис. 3.15(б)) .

### 3.2.3. Пленки висмута на поверхности кремния. Структурный фазовый переход в эпитаксиально нанесенных пленках висмута с увеличением толщины покрытия

С увеличением степени покрытия поверхности Si(111)- $7 \times 7$  атомами Вi на поверхности смачивающего слоя начинают образовываться маленькие нанокристаллы. Они имеют квазикубическую плоскость  $\{012\}$ , перпендикулярную нормали к поверхности и ориентированы случайным образом по отношению к решетке Si(111) [111]. Нанокристаллы растут до среднего поперечного размера  $\sim 20$  нм, после чего происходит их объединение с образованием островковой пленки. Пример такой пленки, сформированной при осаждении  $3.8 \text{ ML}_{012}$  висмута, представлен на СТМ изображении (рис. 3.16(а)). Из гистограммы (рис. 3.16(б)), показывающей распределение по высоте на СТМ изображении (рис. 3.16(а)), очевидно, что почти все связанные между собой островки Вi имеют высоту  $13.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$ , измеренную от поверхности смачивающего слоя. Это значение соответствует высоте четыре монослоя Вi $\{012\}$ . Также на СТМ изображении можно выделить островок с высотой  $19.7 \pm 0.2 \text{ \AA}$  ( $6 \text{ ML}_{012}$ ) (более яркая особенность, наблюдаемая в центральной части рис. 3.16(а)) и островок с высотой  $6.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$  ( $2 \text{ ML}_{012}$ ) (небольшой участок поверхности, выделенный кружком на рисунке рис. 3.16(а)). Полученные СТМ данные показывают, что смачивающий слой толщиной около  $2 \text{ \AA}$  все еще присутствует на границе раздела Si-Vi.

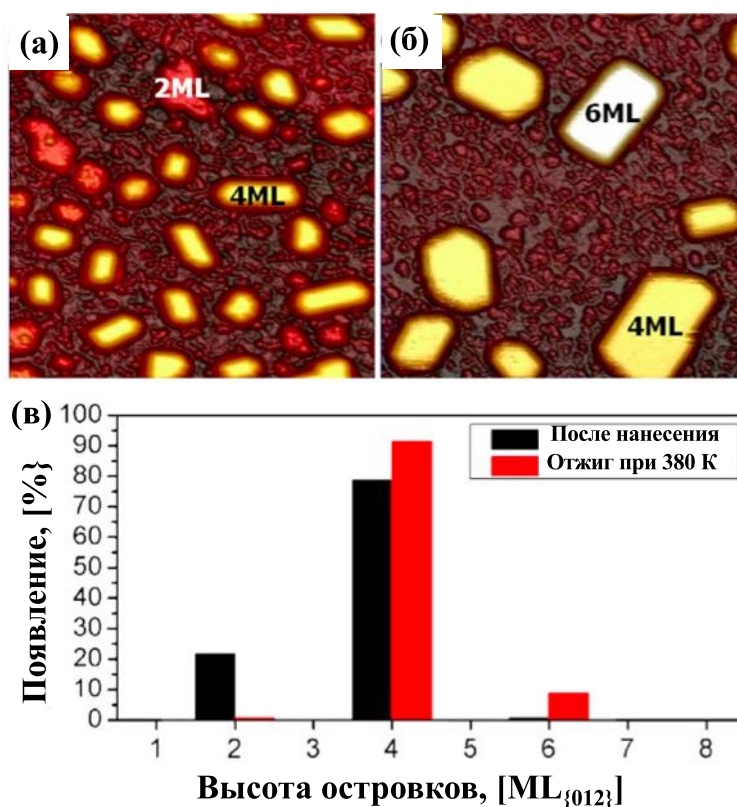
Следует подчеркнуть, что небольшое количество (до 3%) нанокристаллов Вi, сформированных на начальной стадии роста, имеют гексагональную плоскость (001), перпендикулярную нормали к поверхности. Наиболее вероятно, что они играют важную роль в фазовом превращении из квазикубической структуры  $\{012\}$  в гексагональную пленку Вi(001) на по-



**Рис. 3.16.** (а) Топографическое СТМ изображение ( $70 \times 70$  нм<sup>2</sup>, напряжение смещения образца  $-1.5$  В), полученное после напыления  $3.8$  ML<sub>012</sub> Вi на поверхность Si(111)- $7 \times 7$  при комнатной температуре; маленький лоскуток Вi-пленки с высотой в  $2$  ML<sub>012</sub> отмечен кружком; (б) Гистограмма, показывающая распределение высоты слоя Вi в СТМ изображении в (рис. 3.16(а)) в сочетании с эскизом структуры пленки Вi{012}, полученной из *ab initio*-расчетов.

следней стадии роста. Рост такой гексагональной пленки является более предпочтительным при формировании Вi-покрытия на поверхности Si(111) при температурах, близких к комнатной, так как идеальная ограничивающая объемный кристалл плоскость {012} имеет большую плотность оборванных связей (от половины атомов в верхнем слое) и, следовательно, скорее всего неустойчива. Однако на начальном этапе роста пленки экспериментально наблюдалось образование {012}-ориентированных островков Вi, а не формирование Вi(001) структуры [112]. Это наблюдение подтверждается проведенными расчетами, свидетельствующими о релаксации пленки {012}, что помогает ей стабилизироваться. Атомы Вi в верхнем слое пленки {012} образуют новые связи с атомами в слое ниже. В результате релаксации путем спаривания слоев все атомы становятся трижды координированными. Таким образом, оборванные связи насыщаются, а {012} принимает структуру «сморщенного» слоя. При покрытиях Вi, превышающих  $5$  ML, эта квазикубическая структура превращается в высококристаллическую гексагональную пленку Вi(001) [111].

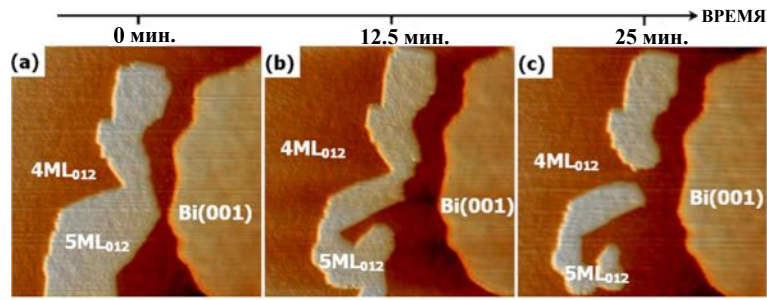
Для дальнейшего исследования стабильности фазы Вi{012} на поверхность Si(111)- $7 \times 7$  было нанесено  $2.5$  ML<sub>012</sub> висмута. Соответствующее СТМ изображение показано на рис. 3.17(а). Сразу же после осаждения на поверхности смачивающего слоя образуются только два типа островков Вi{012}. Профили высоты, взятые из СТМ изображений, подтверждают, что оказываются видны только островки Вi высотой  $2$  ML<sub>012</sub> ( $6.6 \pm 0.2$  Å) и  $4$  ML<sub>012</sub> ( $13.2 \pm 0.2$  Å), причем более 80% из них имеют высоту  $4$  ML<sub>012</sub>. В эксперименте не наблюдалось островков с нечетным числом слоев, что со-



**Рис. 3.17.** (а) СТМ-изображение ( $50 \times 50 \text{ нм}^2$ ) островков  $\text{Vi} \{012\}$ , образованных после напыления  $2.5 \text{ ML}_{012}$   $\text{Vi}$  на поверхность  $\text{Si}(111)-7 \times 7$  при комнатной температуре-происходит только образование  $\text{Vi}$ -островков высотой  $4 \text{ ML}$  и  $2 \text{ ML}$ ; (б) СТМ-изображение ( $50 \times 50 \text{ нм}^2$ ) той же поверхности, отожженной при  $\sim 380 \text{ K}$  в течение 10 минут – наблюдаются только  $\text{Vi}$ -островки высотой  $4 \text{ ML}_{012}$  и  $6 \text{ ML}_{012}$ ; (в) Диаграмма, отображающая результаты анализа высоты более 1000 островков, как непосредственно напыленных на поверхность, так и после отжига.

гласуется с предсказаниями, основанными на предложенной модели. Кроме того, отжиг напыленной структуры при температуре около  $380 \text{ K}$  приводит к исчезновению больших островков  $2 \text{ ML}_{012}$  (рис. 3.17(б)), подтверждая их метастабильный характер [113]. Теперь более 90% всех островков имеют высоту  $4 \text{ ML}_{012}$ . Необходимо заметить, что указанная температура значительно ниже температуры, при которой происходит уменьшение смачивающей способности тонкой пленки  $\text{Vi}(001)$  [114]. Средний размер островков с высотой  $4 \text{ ML}_{012}$  увеличился благодаря эффекту Оствальда. Кроме того, появилось незначительное количество островков с высотой  $6 \text{ ML}_{012}$  ( $19.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$ ), как показано на рис. 3.17(б). СТМ-изображения на рис. 3.17(а), (б) представляют собой объединение топографических изображений и их производных для лучшего выявления разности высот  $\text{Vi}$ -островков (WSxM; <http://www.nanotec.es>). Статистический анализ высоты более тысячи островков, наблюдаемых как непосредственно после напыле-

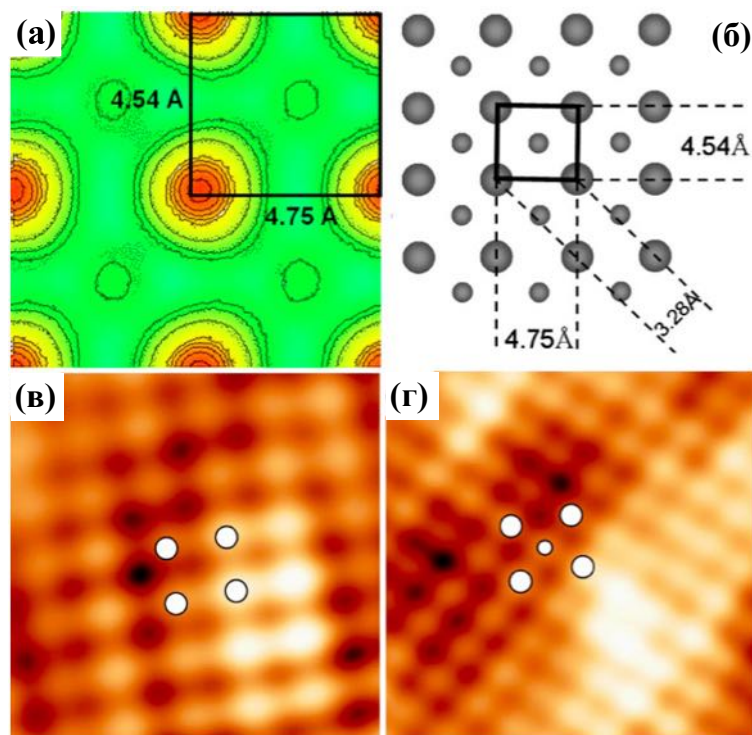
ния, так и после отжига, показан на рис. 3.17(в).



**Рис. 3.18.** Последовательные изображения СТМ ( $75 \times 75 \text{ нм}^2$ , напряжение смещения образца  $-1.2 \text{ V}$ ), измеренные в течение 25 минут на поверхности Вi-пленки, выращенной при комнатной температуре на поверхности  $\text{Si}(111)\text{-}7 \times 7$  при номинальном покрытии  $6 \text{ ML}_{012}$ .

Увеличение степени покрытия Вi не изменяет распределение высоты  $\text{Bi}\{012\}$  островков до тех пор, пока объединение островков с высотой  $4 \text{ ML}_{012}$  не будет завершено (рис. 3.20(а)). Иногда в СТМ экспериментах удавалось наблюдать локальное образование пятого монослоя  $\{012\}$  на поверхности Вi-пленки толщиной в  $4 \text{ ML}_{012}$ , но этот дополнительный монослой не является термодинамически стабильным. На рисунке рис. 3.18 показана серия последовательных СТМ изображений при номинальном покрытии  $6 \text{ ML}_{012}$  (когда преобразование из квазикубической фазы в гексагональную фазу уже начато) в течении 25 минутного периода времени. Изначально, кроме структуры  $\{012\}$  высотой  $4 \text{ ML}_{012}$ , также наблюдается пятый слой  $\{012\}$ , видимый на рис. 3.18(а). Спустя  $\sim 12.5$  минут форма этого дополнительного слоя значительно изменилась (рис. 3.18(б)), а еще через 12.5 минут он разделился на две части, что сопровождалось заметным уменьшением его площади (рис. 3.18(в)). Вышеприведенное наблюдение показывает метастабильный характер Вi-пленки толщиной  $5 \text{ ML}_{012}$ , что согласуется с другими экспериментальными данными и расчетами, в которых показано, что только пленки с четным числом слоев  $\text{Bi}\{012\}$  являются устойчивыми при комнатной температуре.

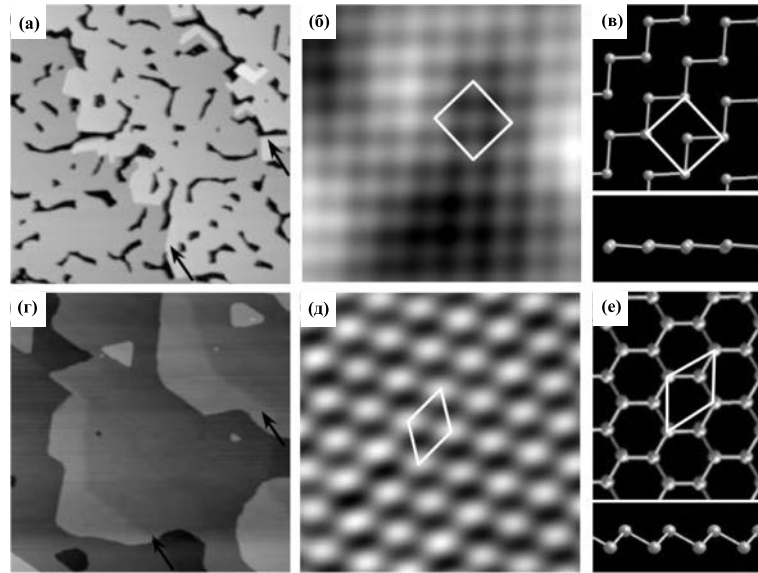
*Ab initio* вычисления также показывают, что релаксация пленки  $\{012\}$  путем спаривания слоев связана с выпучиванием атомов в верхнем спаренном слое, и угловые атомы в  $\{012\}$  элементарной ячейке размещены на  $0.5 \text{ \AA}$  выше центральных атомов. Это должно привести к неэквивалентному распределению заряда над центральным и угловым атомами в  $\{012\}$  элементарной ячейке. На рис. 3.19(а) показана расчетная локальная плотность электронных состояний, интегрированная в пределах энергетиче-



**Рис. 3.19.** (а) Сечение локальной плотности электронных состояний, рассчитанной для поверхности  $Bi\{012\}$  путем интегрирования валентных зон, занимающих интервал энергий приблизительно на  $0.7$  эВ ниже самой высокой заполненной орбитальной зоны, на расстоянии  $1 \text{ \AA}$  от верхнего поверхностного слоя; Элементарная ячейка  $Bi\{012\}$  выделена прямоугольником; (б) вид сверху расположения атомов в плоскости  $Bi\{012\}$  после релаксации: выпуклые вверх и выгнутые вниз атомы  $Bi$  отмечены большими и маленькими кружками соответственно; (в) СТМ-изображение высокого пространственного разрешения заполненных электронных состояний  $30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA}$ , полученное при напряжении смещения образца, равном  $-0.7 \text{ В}$ , демонстрирующее хорошее совпадение с распределением заряда, показанным на рис. 3.19(а); (г) СТМ-изображение, записанное с того же участка поверхности, что и изображение на рис. 3.19(в), но при напряжении смещения образца, равном  $-0.02 \text{ В}$ ; наблюдаемые яркие пятна на СТМ-изображении можно соотнести со всеми атомами  $Bi$ , составляющими плоскость  $\{012\}$ .

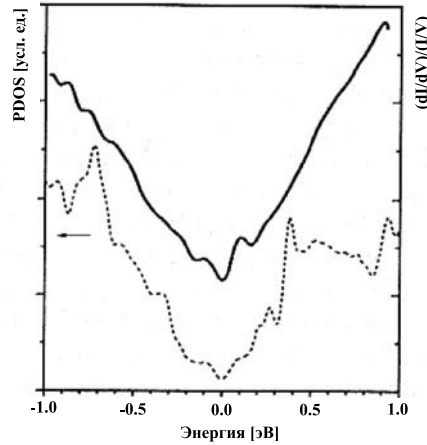
ческого диапазона  $0.7$  эВ ниже уровня верхней заполненной орбитали, на расстоянии  $1 \text{ \AA}$  от внешнего поверхностного слоя. Этот метод для расчета LDOS широко используется для анализа экспериментальных СТМ изображений. Вид сверху расположения атомов в релаксированной плоскости  $Bi\{012\}$  с выпученными вверх и выпученными вниз атомами  $Bi$ , отмеченными кружками большего и меньшего диаметра, соответственно, показаны на рис. 3.19(б). На рис. 3.20(б), рис. 3.19(в) и рис. 3.19(г) показаны СТМ-изображения заполненных электронных состояний с высоким пространственным разрешением, измеренных на пленке  $Bi\{012\}$  толщиной  $4 \text{ ML}_{012}$ . СТМ изображение на рис. 3.19(в), измеренное при напряжении смещения  $-0.7 \text{ В}$ , отлично соответствует распределению заряда, показанно-





**Рис. 3.20.** (а) Топографическое СТМ изображение ( $200 \text{ нм} \times 200 \text{ нм}$ , напряжение смещения образца  $+1.8 \text{ В}$ ), показывающее объединенные  $\text{Bi}\{012\}$  островки при номинальном покрытии  $\text{Bi } 4.5 \text{ ML}_{012}$ ; (б) СТМ изображение высокого разрешения, полученное со слоя, показанного на рис. 3.20(а) - прямоугольная, центрированная элементарная ячейка размером  $4.6 \pm 0.2 \text{ \AA} \times 4.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$ ; (в) схематическое изображение поверхности  $\text{Bi}\{012\}$ ; (г) топографическое СТМ изображение  $200 \text{ нм} \times 200 \text{ нм}$ , напряжение смещения образца  $-2.0 \text{ В}$ , полученное при номинальном покрытии  $\text{Bi } 11.5 \text{ ML}_{012}$ , когда структурный фазовый переход пленки  $\text{Bi}\{012\}$  в пленку  $\text{Bi}(001)$  завершен; (д) СТМ изображение высокого разрешения, полученное на поверхности, показанной на рис. 3.20(д); (е) схематическое расположение атомов  $\text{Bi}$  в плоскости  $(001)$ . Стрелками на рисунках (а) и (г) обозначены положения нижележащих ступеней  $\text{Si}$ .

му на рис. 3.19(а). В этом СТМ изображении мы можем видеть только угловые выпуклости в элементарной ячейке  $\{012\}$ . Центральная выпуклость не видна из-за высокой гофрировки поверхности  $0.4 \pm 0.1 \text{ \AA}$ . Однако на СТМ изображении, показанном на рис. 3.19(г), записанном с того же поверхностного участка, что и изображение на рис. 3.19(в), но полученного при малом напряжении смещения  $-0.02 \text{ В}$  (зондирующее острие СТМ находится гораздо ближе к поверхности), возможно приписать все наблюдаемые выпуклости атомам  $\text{Bi}$ , составляющим плоскость  $\{012\}$ . Измеренные константы решетки  $a = 4.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$  и  $b = 4.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$  очень близки к параметрам решетки в плоскости  $\{012\}$ . Рис. 3.20(г, д) показывает СТМ изображение пленки  $\text{Bi } 11.5 \text{ ML}_{012}$ , когда структурный фазовый переход пленки  $\text{Bi}\{012\}$  в пленку  $\text{Bi}(001)$  уже завершен. СТМ изображение высокого пространственного разрешения Рис. 3.20(д) показывает гексагонально упорядоченный слой с межатомным расстоянием  $4.5 \pm 0.2 \text{ \AA}$ . При оценке высоты ступеней, наблюдаемых на СТМ изображениях (Рис. 3.20(г)), как равной  $4.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$ , эти значения хорошо соответствуют объемным значени-



**Рис. 3.21.** Экспериментально измеренная нормированная туннельная проводимость (сплошная кривая) над пленкой  $\text{Bi } 4 \text{ ML}_{012}$  (значения напряжения смещения и туннельного тока при размыкании обратной связи были равны  $-1.2 \text{ В}$  и  $0.5 \text{ А}$ , соответственно) в сравнении с вычисленной частичной плотностью электронных состояний для пленки  $\text{Bi } 4 \text{ ML}_{012}$  (пунктирная кривая).

ям для плоскости (001):  $4.54 \text{ \AA}$  и  $3.9 \text{ \AA}$ . Сравнение рассчитанной частичной плотности состояний (PDOS) для слоя  $\text{Bi}\{012\}$  высотой  $4 \text{ ML}$  с результатами СТМ экспериментов показано на Рис. 3.21. Нормированная кривая туннельной проводимости  $(dI/dV)/(I/V)$  измерялась при разомкнутой системе обратной связи, изначально стабилизированной при напряжении смещения образца, равном  $-1.2 \text{ В}$ , и значении туннельного тока, равном  $0.5 \text{ нА}$ , и изображена сплошной линией. Можно отметить, что положение пиков на уровне около  $0.1 \text{ эВ}$  ниже и выше уровня Ферми, наблюдаемое на экспериментальной кривой (сплошная линия), качественно хорошо соответствует расчетной PDOS (пунктирная линия).

#### 3.2.4. Краткие выводы

1. Полученные с помощью СТМ экспериментальные данные выявили, что на поверхности смачивающего слоя, первоначально образованного на структуре  $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ , пленка  $\text{Bi}$  растет с образованием новой квазикубической фазы  $\text{Bi}\{012\}$ , структура которой существенно отличается от структуры кристаллического  $\text{Bi}$ , и что она трансформируется в фазу, типичную для объемного монокристалла  $\text{Bi}(001)$ , при достижении критической толщины. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с ранее предложенной структурной моделью для  $\text{Bi}\{012\}$  фазы.

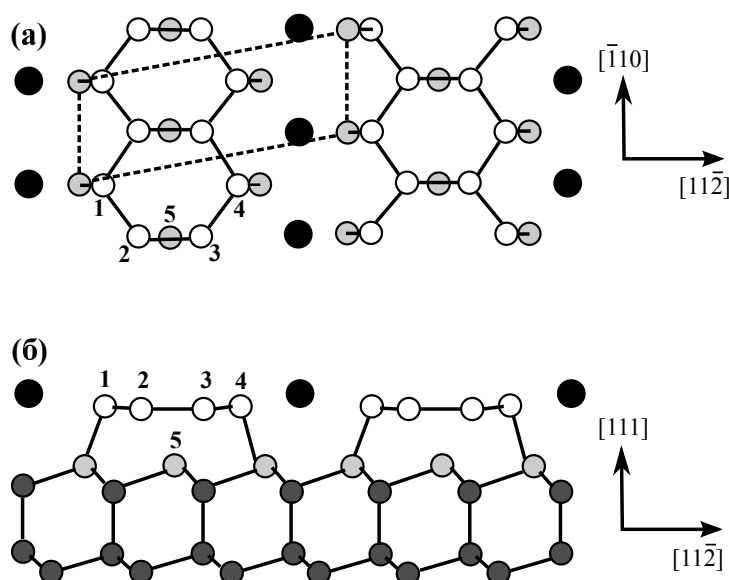
2. Было показано, что основные черты структуры  $7 \times 7$ , такие как ряды димеров и угловые дефекты, сохраняются на границе раздела Bi-Si. Установлено, что только островки с четным числом слоев  $\text{Bi}\{012\}$  являются стабильными при комнатной температуре. Изгиб атомов в верхнем спаренном слое, вызванный релаксацией пленки путем спаривания слоев, подтверждается СТМ изображениями высокого разрешения.
3. Показана принципиальная возможность реализации новой аллотропной формы висмута путем ограничения толщины пленки вместо изменения давления или температуры.

### § 3.3. Адсорбция атомов натрия на поверхности $7 \times 7$ -Si(111)

#### 3.3.1. Введение

Интерес к исследованию адсорбции щелочных металлов на кремнии Si(111)- $7 \times 7$  сильно возрос в связи с возможностью кардинальной перестройки начальной реконструкции поверхности с формированием квазиодномерных цепочек атомов кремния. Детальное изучение таких одномерных структур открывает перспективу целого ряда практических приложений. Структура Si(111)- $(3 \times 1)$  возникает на поверхности Si(111)- $(7 \times 7)$  при адсорбции щелочных металлов с последующим прогревом образца [115]. Авторы [116] установили, что формирование этой реконструкции приводит к пассивированию поверхности кремния, препятствуя её окислению. Однако согласно работе Муската [117] окислительная способность кремния повышается при адсорбции щелочного металла на данной грани кремния при комнатной температуре. Степень покрытия, соответствующая данной структуре, составляет  $1/3$  монослоя [118, 119]. Структуры типа  $(3 \times 1)$  наблюдались при нанесении на поверхность Si(111)- $(7 \times 7)$  и других металлов. В работе Куинна [120] с помощью Оже-спектроскопии и дифракции медленных электронов исследовалась адсорбция Mg на поверхности кремния Si(111)- $(7 \times 7)$ . При низких скоростях роста и комнатной температуре подложки авторы наблюдали возникновение сверхрешетки  $\frac{2}{3}\sqrt{3} \times \frac{2}{3}\sqrt{3} - 30^\circ$ , связанной с образованием  $\text{SiMg}_2$ . При отжиге начальной Mg/Si(111)- $(1 \times 1)$  фазы (низкая степень покрытия) на поверхности появлялась реконструкция  $\text{Si}(111) - (3 \times 1) - \text{Mg}$ . Схожая структура  $\text{Si}(111) - (3 \times 1)$  наблюдалась

при адсорбции на поверхности кремния атомов Li, Na, Ag [121,122]. Сравнение экспериментальных ДМЭ I(V) спектров от  $3 \times 1$  фаз, обусловленных адсорбцией Mg, Li, Na, Ag, подтверждает факт, высказанный авторами в работе [121], что реконструкция поверхности  $Si(111) - (3 \times 1)$  обусловлена атомами кремния, а атомы адсорбата служат лишь стабилизирующим звеном.



**Рис. 3.22.** Модель сотовых и цепочечных каналов поверхности  $Me/Si(111) - (3 \times 1)$  (а) - вид сверху, (б) - вид сбоку. Атомы металла указаны черными кружками. Элементарная ячейка поверхности  $3 \times 1$  обозначена пунктирной линией.

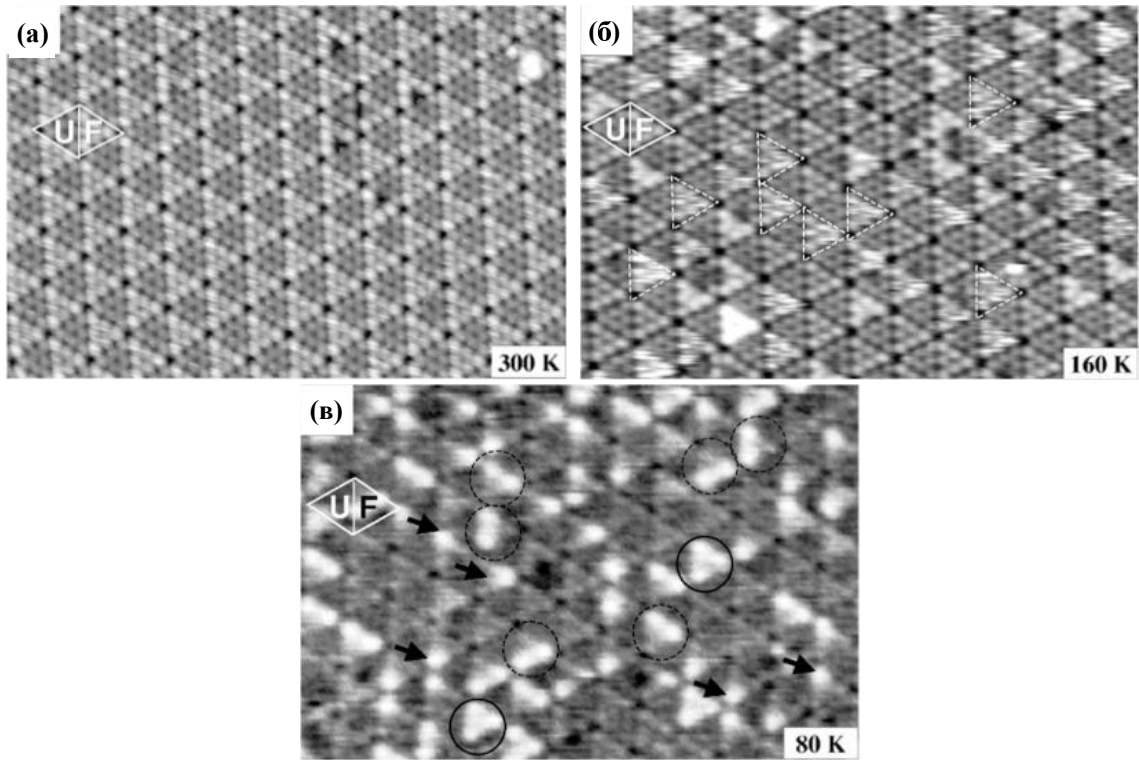
Этот факт подтверждают измерения, проведенные методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением, которые указывают на схожий характер электронной структуры поверхностных состояний, возникающих при нанесении разных металлов, и выявляют полупроводниковый тип проводимости структуры  $3 \times 1$  [123–125]. Авторы работы [126] с использованием сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) провели сравнительный анализ адсорбции атомов Li и Ag на поверхности Si(111) и также пришли к заключению, что атомы металла не участвуют непосредственным образом в образовании структуры типа  $3 \times 1$ . В работе [127] методом СТМ были изучены общие черты и особенности реконструкций поверхности  $Si(111)-(3 \times 1)$ , индуцированных адсорбцией атомов Na, Ag, Ca и Mg. Из качественного рассмотрения переноса атомов кремния во время фазового перехода  $7 \times 7 \rightarrow 3 \times 1$  была вычислена поверхностная плотность атомов кремния. Для всех индуцированных адсорбцией металла реконструкций  $3 \times 1$  она оказалась равной  $\frac{4}{3}$  монослоя. Для объяснения результатов была

предложена модель сотовых и цепочечных каналов, ранее рассмотренная в работах [128–130]. Схематическое изображение этой модели представлено на рис. 3.22. Существуют четыре неэквивалентных поверхностных атома кремния, обозначенных цифрами 1–4, которые образуют сотовую цепочку в плоскости, параллельной поверхности и ориентированную вдоль кристаллографического направления  $\langle 110 \rangle$ . Внешние атомы сотовой цепочки 1 и 4 имеют тетраэдральную конфигурацию ( $sp^3$ -гибридизация), а внутренние атомы 2 и 3 находятся в планарной конфигурации ( $sp^2$ -гибридизация и орбиталь  $p_z$ ), образуя очень слабую связь с нижележащим атомом 5 первого слоя кремния. Такая квазиодномерная структура стабилизирована за счет  $\pi$ -связей, возникающих вследствие взаимодействия  $p_z$  орбиталей [131]. В настоящий момент описанная модель является общепризнанной. В последнее время большое внимание притягивают к себе нанокластеры, сформированные методом самосборки. Их использование позволяет изготавливать и создавать новые элементы для микро- и нанoeлектроники, сверхплотную память и нанокатализатор [132–134]. Недавно было продемонстрировано изготовление таких структур, состоящих из металлических нанокластеров, с использованием периодического шаблона с большими ячейками, например Si(111)-(7×7) [135]. Однако вплоть до текущего момента недостаточно внимания уделялось основным механизмам, ответственным за процессы самоорганизации используемых элементов. В качестве прототипа такой системы был изучен рост щелочных металлов на полупроводниковых поверхностях с использованием различных спектроскопических методов [136–138] и с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [139, 140]. Однако важные аспекты адсорбционного поведения щелочных металлов на поверхности Si(111)-(7×7) все еще недостаточно изучены, несмотря на огромное количество литературы. Кластеризация щелочных металлов также остается слабо исследованным вопросом, который требует дальнейшего детального рассмотрения. Ввиду водородоподобной электронной структуры атомов щелочных металлов существует общая тенденция считать, что они должны реагировать с оборванными связями на поверхности [141–147], подобно поведению атомарного водорода [148, 149]. Таким образом, в рамках данной работы особое внимание предполагалось обратить на механизмы, ответственные за формирование упорядоченных структур на основе кластеров, состоящих из атомов щелочных металлов, при субмонослойном покрытии поверхности Si(111)-(7×7) в широком температурном диапазоне.

### 3.3.2. Низкотемпературные СТМ исследования адсорбции Na на поверхности $7 \times 7$ -Si(111)

Как было показано Ву в [150] при комнатной температуре методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) не возможно регистрировать отдельные атомы Na на поверхности  $(7 \times 7) - Si(111)$  из-за их быстрого движения. В результате на изображениях СТМ наблюдаются только шумовые особенности и периодические изменения контраста из-за усредненного переноса заряда из движущихся атомов Na в атомы Si. При уменьшении подвижности атомов Na при низкой температуре конфигурация и диффузия отдельных атомов Na могут быть детально изучены с помощью СТМ. Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной установке СТМ JEOL 2400 с возможностью изменения температуры при базовом давлении  $5 \times 10^{-11}$  Торр. Температурно-зависимые эксперименты проводились в диапазоне между комнатной температурой (300 K) и температурой жидкого азота (80 K). Na испарялся из коммерческого дозатора Na (SAES Getters, Italy) после предварительной продолжительной дегазации. Вопросы калибровки источника Na были подробно освещены в работе Ву [150]. СТМ-изображения (рис. 3.23(а), (б), (в)) представляют собой СТМ-изображения заполненных электронных состояний, полученные при туннельном напряжении, равном -1.5 В и туннельном токе 50 пА.

При комнатной температуре наблюдается лишь незначительное изменение контраста изображения, а также равномерное распределение шума в пределах элементарной ячейки ((рис. 3.23(а)) по сравнению с изображением чистой поверхности  $(7 \times 7) - Si(111)$ . Однако, когда температура поверхности уменьшается до 160 K (рис. 3.23(б)), становится возможным наблюдение дополнительных особенностей на СТМ-изображениях, заключенных в области FHUC-половины элементарной ячейки поверхности  $(7 \times 7) - Si(111)$ . Наличие таких нечётких особенностей, вытянутых вдоль направления сканирования, характерно для перемещения атомов под зондирующим остриём СТМ [151, 152]. Тот факт, что почти все особенности расположены в FHUC-половине элементарной ячейки, указывает на то, что большинство атомов Na ограничены в движении в пределах FHUC. Это согласуется с теоретическим результатом, свидетельствующем о том, что FHUC служит более предпочтительным участком адсорбции, чем UHUC. При охлаждении поверхности до 80 K нечёткие особенности на СТМ-



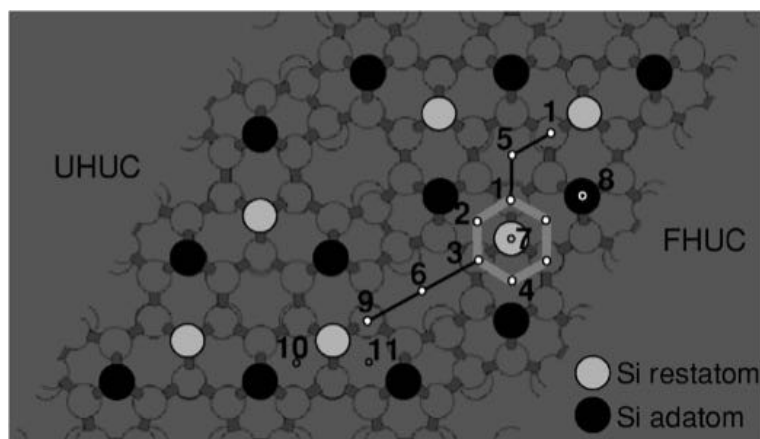
**Рис. 3.23.** Температурно-зависимые СТМ-изображения поверхности  $(7 \times 7) - Si(111)$ , покрытой атомами Na ( $0.014 ML$  или  $0.7$  атома на элементарную ячейку). (а) При  $300 K$  атомы Na невидимы для зондирующего острия СТМ. (б) При  $160 K$  наблюдаются дополнительные особенности, заключенные в FHUC-половинах элементарных ячеек  $(7 \times 7) - Si(111)$  (обозначены пунктирными треугольниками). (в) При  $80 K$  наблюдаются яркие пятна, локализованные в одном из трех «резервуаров» в FHUC. FHUC с 1, 2 и 3 занятыми «резервуарами» отмечены стрелками, пунктирными кругами и кругами соответственно. Треугольники на левой стороне изображений отмечают  $(7 \times 7) - Si(111)$  единичную ячейку, где F указывает FHUC и U – UHUC половину элементарной ячейки.

изображении исчезают, трансформируясь в локализованные яркие пятна, расположенные над одним из трёх угловых адатомов в FHUC-половине элементарной ячейки поверхности  $(7 \times 7) - Si(111)$ . Суммарная плотность пятен согласуется со степенью покрытия поверхности атомами Na величиной  $0.014 ML$ . Поэтому каждое пятно на СТМ-изображении должно соответствовать одному из атомов Na в соответствующем «резервуаре».

Чтобы систематизировать приведенные выше результаты, необходимо рассмотреть теоретическую модель, изображённую на рис. 3.24.

Энергии связи атома Na на разных участках поверхности  $Si(111) - (7 \times 7)$  приведены в таблице 3.1.

Согласно первопринципным расчетам, адсорбция атомов Na над адатомами Si или «rest» атомами очень неустойчива, и поэтому эти участки могут быть исключены. Стабильными участками адсорбции Na являются несколько высококоординатных участков, расположенных вокруг «rest»



**Рис. 3.24.** Теоретическая модель адсорбции Na на поверхности Si(111)-(7×7). Самыми низкоэнергетическими участками адсорбции являются три участка вблизи адатомов (например, участки 2 и 4), окружающие «rest» атом. Линии обозначают три диффузионных процесса: диффузию внутри «резервуара» (серый шестиугольник), диффузию между различными «резервуарами» в одной и той же половине элементарной ячейки (1-5-1) и диффузию по границам элементарных ячеек (3-6-9).

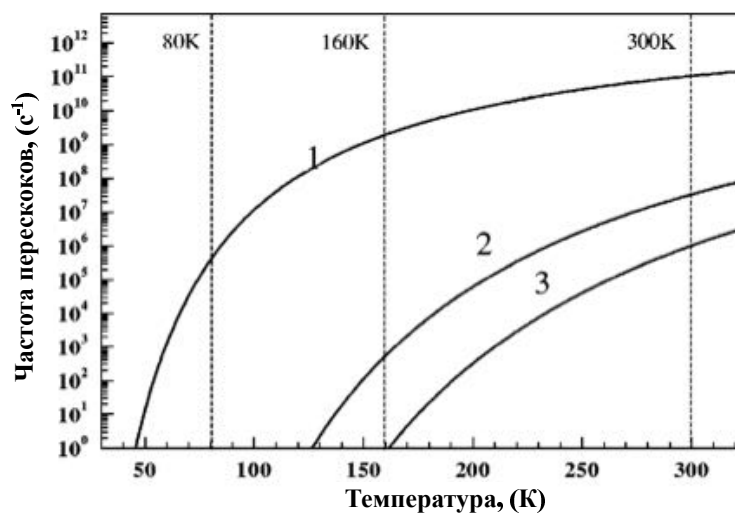
Таблица 3.1. Энергии связи для различных участков адсорбции, как показано на рисунке 3.24

Участок адсорбции	Энергия связи (эВ)	$\Delta E$
1	2.14	0.14
2	2.26	0.01
3	2.15	0.12
4	2.27	0.00
5	1.91	0.36
6	1.85	0.42
7	2.04	0.23
8	1.80	0.47
9	2.08	0.19
10	2.20	0.06
11	2.17	0.09

атомов Si, которые образуют шестиугольник или так называемый «резервуар» 9, центрированный на «rest» атоме Si. В каждой половине элементарной ячейки (FHUC или UHUC) есть три «резервуара». Энергия связи для участка адсорбции в FHUC-половине примерно на 60 мэВ выше, чем на аналогичном участке в UHUC-половине, поэтому FHUC является более предпочтительной, чем UHUC. Атом Na может двигаться по трем различным путям: (1) внутри «резервуара»; (2) между различными «резервуарами» в одной и той же половине элементарной ячейки и (3) через границы элементарной ячейки. Соответствующие диффузионные барьеры составляют 0.14 эВ ( $7 \times 10^{10}$  прыжков/с при 300 К), 0.36 эВ ( $1 \times 10^6$  прыж-



ков/с при 300 К) и 0.42 эВ ( $1 \times 10^5$  прыжков/с при 300 К), соответственно. Частота прыжков определяется уравнением  $n = A \exp(-E_d/kT)$ , где  $n$  - частота прыжков,  $E_d$  - характеризует диффузионный барьер,  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура, а  $A$  - предэкспоненциальный множитель, предполагаемый равным  $10^{13}$  для настоящего случая. Частота перескоков для указанных выше трех процессов изображена как функция температуры (рис. 3.25).



**Рис. 3.25.** Графики частоты перескоков атомов Na в трех разных диффузионных процессах в зависимости от температуры. (1) Диффузия внутри резервуара; (2) диффузия между различными резервуарами в одной и той же половине элементарной ячейки; (3) диффузия по границам единичных ячеек.

Можно заметить следующие особенности: (1) при 300 К частоты прыжков всех вышеупомянутых трех процессов выше, чем  $\sim 10^5$  переходов/с, намного быстрее, чем скорость образца СТМ в процессе сканирования. Таким образом, при комнатной температуре атомы Na невидимы для зондирующего острия СТМ; (2) при 160 К диффузия по границам элементарных ячеек запрещена, т.е. движение атомов Na ограничено в треугольных половинах элементарной ячейки. Перескок атомов Na между различными «резервуарами» в одной и той же половине элементарной ячейки составляет порядка 100 переходов/с, что близко к скорости сканирования СТМ. Исходя из этого факта, можно объяснить нечеткие особенности СТМ-изображений при этой температуре; (3) при 80 К атомы Na могут двигаться только в «резервуаре» ( $10^5$  переходов/с). Поскольку атом Na переносит свой заряд на ближайший Si-атом при движении по «резервуару», наблюдаемый яркий угловой атом Si указывает, что атом

Na предпочитает оставаться вблизи углового адатома Si, что согласуется с более высокой энергией связи на участке адсорбции рядом с угловым адатомом Si (участок 4 на рис. **3.24**), чем на участке рядом с центральным адатомом Si (участок 2 на рис. **3.24**) в FHUC-половине элементарной ячейки. Экспериментальные наблюдения полностью согласуются с теоретическими предсказаниями [153].

Далее, рассмотрим взаимодействие между атомами Na. В соответствии с теоретической моделью каждый атом Na индивидуально занимает один «резервуар» на поверхности с из-за значительного отталкивающего взаимодействия между двумя атомами Na, расположенными в одном и том же бассейне. Это предположение однозначно поддерживается нашим СТМ наблюдением при 80 К, где каждый атом Na индивидуально занимает один из трех «резервуаров» в FHUC, производя яркое пятно на СТМ изображении. Взаимодействие между атомами Na в разных «резервуарах» можно рассматривать как взаимодействие между занятыми «резервуарами». Существование такого взаимодействия должно сильно влиять на распределение атомов Na на поверхности. Например, взаимодействие в виде притяжения должно приводить к агрегации занятых «резервуаров», а отталкивающее взаимодействие должно приводить к более равномерному распределению занятых «резервуаров». В каждой половине FHUC могут быть 1, 2 или 3 атома Na. Предполагая ничтожно малое взаимодействие между занятыми «резервуарами» и, таким образом, полностью случайное распределение, вероятность нахождения половины элементарной ячейки FHUC с 1, 2 или 3 атомами Na можно рассчитать с помощью простого канонического распределения, которое дает

$$R_1 = \frac{\exp[\beta(\mu - \varepsilon)]}{1 + \exp[\beta(\mu - \varepsilon)] + \exp[2\beta(\mu - \varepsilon)] + \exp[3\beta(\mu - \varepsilon)]}$$

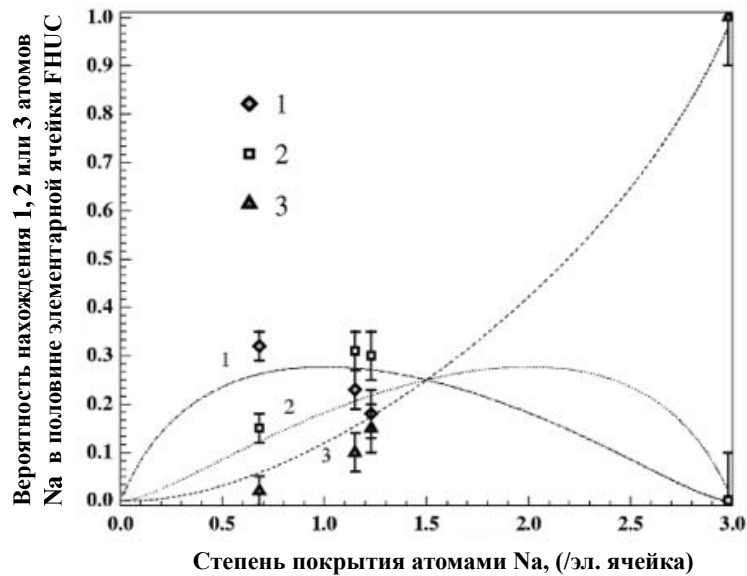
$$R_2 = \frac{\exp[2\beta(\mu - \varepsilon)]}{1 + \exp[\beta(\mu - \varepsilon)] + \exp[2\beta(\mu - \varepsilon)] + \exp[3\beta(\mu - \varepsilon)]}$$

$$R_3 = \frac{\exp[3\beta(\mu - \varepsilon)]}{1 + \exp[\beta(\mu - \varepsilon)] + \exp[2\beta(\mu - \varepsilon)] + \exp[3\beta(\mu - \varepsilon)]}$$

,

где  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  представляют собой вероятности нахождения половины элементарной ячейки FHUC поверхности Si(111)-(7×7) с 1, 2 или 3 атомами Na, соответственно,  $\varepsilon$  – уровень энергии занятого «резервуара»;

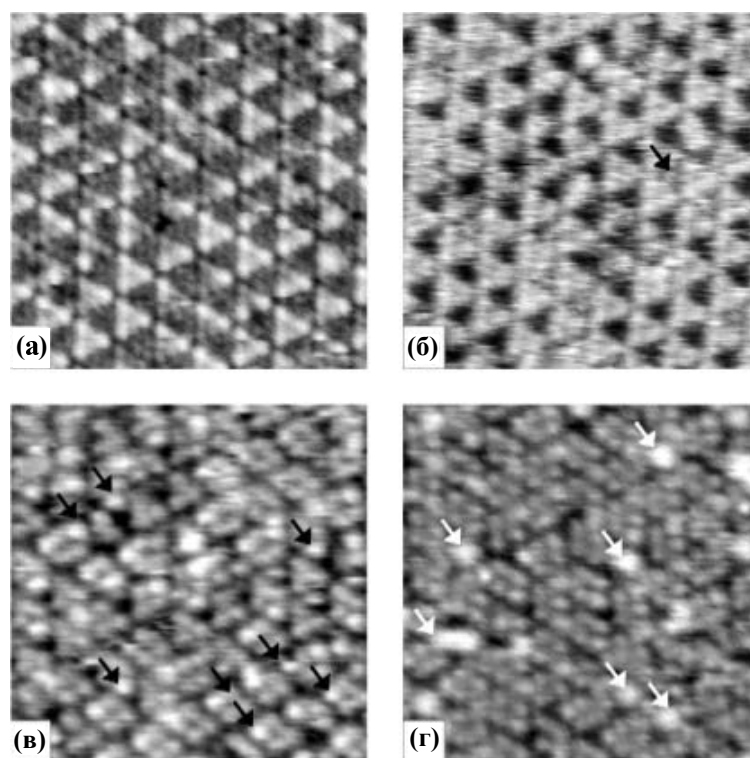
$\mu$  - химический потенциал и  $\beta = -1/kT$ . Отметим, что  $\theta = R_1 + 2R_2 + 3R_3$  - покрытие поверхности атомами Na, поэтому отношения  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  могут быть рассчитаны как функция покрытия поверхности  $\theta$  атомами Na (мы рассматриваем покрытие Na  $< 0.06$  ML, когда заняты только половины FHUC элементарных ячеек, тогда как UHUC-половины – пустые). Рассмотрим распределение занятых «резервуаров» при нескольких различных степенях покрытия поверхности атомами Na, как показано на рисунке 3.26. Результаты качественно согласуются с рассчитанными кривыми, поддерживая незначительное взаимодействие между занятыми бассейнами.



**Рис. 3.26.** Вероятность нахождения половины элементарной ячейки FHUC с 1, 2 или 3 занятыми «резервуарами» в зависимости от степени покрытия поверхности Si(111)-(7×7) атомами Na при 80 К. Сплошные линии представляют собой теоретические зависимости, предполагающие пренебрежимо малое взаимодействие между занятыми «резервуарами».

На рисунке 3.27 приведены СТМ-изображения поверхности Si(111)-(7×7) при разной степени покрытия поверхности атомами Na при 80 К. При увеличении степени покрытия наблюдается увеличение плотности ярких пятен в FHUC половине элементарной ячейки (рис. 3.27(a)).

При степени покрытия, равной 0.06 монослоя (3 атома на UC), почти все «резервуары» в FHUC заняты, что приводит к картине поверхности с особенностями треугольного вида (яркими FHUC и темными UHUC) (рис. 3.27 (б)). При дальнейшем увеличении степени покрытия поверхности атомами Na ( $> 0.06$  монослоя) атомы Na начинают занимать UHUC-половину элементарной ячейки (рис. 3.27 (в)). Регулярные магические Na-кластеры формируются при степени покрытия выше 0.08 монослоя, как



**Рис. 3.27.** Зависимые от покрытия СТМ-изображения для разных степеней покрытия поверхности  $\text{Si}(111)$ - $(7 \times 7)$  атомами Na при 80 К. (а) - (г) соответствуют поверхностям со степенью покрытия 0.028, 0.06, 0.08 и 0.09 ML соответственно. Стрелки на рисунках (б) и (в) отмечают примеры занятых атомами Na УНУС-половины элементарных ячеек, а стрелки на рисунке (г) отмечают магические Na-кластеры

показано на рисунке 3.27(г). На этом этапе наблюдается различное поведение атомов Na в FHUC и УНУС. Кажется, что каждая УНУС содержит только один атом Na до начала образования магических кластеров Na. Однако теоретическая модель показывает, что каждая половина УНУС также содержит три атома (как и FHUC), хотя энергия связи примерно на 60 мэВ ниже, чем в случае адсорбции в пределах FHUC. Таким образом, в каждой УНУС-половине элементарной ячейки должна иметься возможность размещения трёх атомов Na до начала образования кластеров Na. Таким образом, ожидается, что критическое покрытие для образования магических Na-кластеров будет составлять 0.12 ML (6 атомов на элементарную ячейку), а не наблюдаемое экспериментально 0.08 ML (4 атома на элементарную ячейку). Причины этого наблюдения еще не полностью понятны. Тем не менее, расчеты показывают, что в УНУС атомы Na предпочитают преимущественно оставаться вблизи центральных адатомов Si, а не рядом с угловыми Si-адатомами (разность энергий 30 мэВ), в отличие от FHUC, где угловые адатомы более предпочтительны. Это, похоже, согласуется с

наблюдением ярких пятен вблизи центра УНУС ( 3.27(в)). Между тем, процесс ограничения диффузии может иметь место, когда все три «резервуара» в ФНУС-половине заняты, поскольку диффузия на границах единичных ячеек затруднена. Это может привести к образованию магических кластеров Na до полной оккупации всех «резервуаров» в УНУС.

### 3.3.3. Краткие выводы

1. Представлены температурно-зависимые СТМ исследования адсорбции Na на поверхности Si(111)-(7×7). Показано замедление скорости движения атомов Na вдоль трех разных путей диффузии в пределах элементарной ячейки поверхностной структуры Si(111)-(7×7) с уменьшением температуры. Определённая из экспериментов величина диффузионного барьера подтверждается первопринципными расчётами.
2. Полученные результаты позволили определить характер взаимодействия между атомами Na. Установлено существование сильного отталкивающего взаимодействия между атомами Na, расположенными вблизи одного «rest» атома кремния, и пренебрежимо малого взаимодействия между атомами Na, находящимися вблизи различных «rest» атомов, что является важным фактором, определяющим образование двумерного Na-газа на поверхности Si(111)-(7×7) при комнатной температуре.

## § 3.4. Исследование низкочастотной составляющей спектральной плотности туннельного тока вида $1/f^\alpha$ на поверхности скола кристалла InAs(110) методом СТМ/СТС

### 3.4.1. Введение

В 1918 году У. Шоттки провёл анализ дробовых шумов и вывел эффективную величину тока этих шумов:  $I = \sqrt{2e\langle I \rangle B}$ , где  $e$ -заряд электрона,  $1.6 \times 10^{-19}$  (Кл);  $\langle I \rangle$ -среднее значение постоянного тока, (А);  $B$ -полоса пропускания, (Гц). В 1921 году была сделана первая экспериментальная попытка подтвердить формулу Шоттки для спектральной плотности дробового шума [154]. Попытка оказалась неудачной. И только спустя четыре года в работе Джонсона [155] был успешно измерен предсказанный

Шоттки спектр белого шума. Однако в измерениях при низких частотах был неожиданно зафиксирован дополнительный шум, названный фликкер-шумом или шумом со спектром  $1/f^\alpha$ . Вскоре после этого Шоттки попытался обеспечить теоретическое объяснение наблюдаемому явлению [156]. Он учёл дополнительный вклад в ток электронной лампы от электронных ловушек на поверхности катода. Освобождение электронов из таких ловушек может быть описана простой экспоненциальной релаксацией в виде:  $N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$  для  $t \geq 0$ ,  $N(t) = 0$  для  $t < 0$ . Преобразование Фурье для экспоненциального релаксационного процесса можно записать следующим образом:  $F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} N(t) e^{-i\omega t} dt = N_0 \int_0^{+\infty} e^{-(\lambda+i\omega)t} dt = \frac{N_0}{\lambda+i\omega}$ . Тогда для последовательности таких импульсов:  $N(t, t_k) = N_0 e^{-\lambda(t-t_k)}$  для  $t \geq t_k$  и  $N(t, t_k) = 0$  для  $t < t_k$  можно найти следующие выражения для Фурье-преобразования и спектральной плотности.  $F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_k N(t, t_k) e^{-i\omega t} dt = N_0 \sum_k e^{-i\omega t_k} \int_0^{+\infty} e^{-(\lambda+i\omega)t} dt = \frac{N_0}{\lambda+i\omega} \sum_k e^{-i\omega t_k}$

$S(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \langle |F(\omega)|^2 \rangle = \frac{N_0^2}{\lambda^2 + \omega^2} n$ , где  $n$ -средняя частота повторения импульсов. Если частота релаксации равномерно распределена между двумя значениями  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , и амплитуда каждого импульса остаётся постоянной, спектральную плотность можно представить в виде:

$$S(\omega) = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{N_0^2}{\lambda^2 + \omega^2} n d\lambda = \frac{N_0^2 n}{\omega(\lambda_2 - \lambda_1)} [\arctg \frac{\lambda_2}{\omega} - \arctg \frac{\lambda_1}{\omega}]$$

В принципе, частота релаксации может быть распределена согласно различным распределениям. В качестве одного такого распределения можно взять следующий закон  $dP(\lambda) = \frac{A}{\lambda^\beta} d\lambda$ . В этом случае выражение для спектральной плотности можно записать в виде:  $S(\omega) \sim \int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \frac{1}{\lambda^2 + \omega^2} \frac{d\lambda}{\lambda^\beta}$

Этот интеграл может быть вычислен точно, но для того чтобы найти поведение спектральной плотности в области  $\lambda_1 \ll \lambda \ll \lambda_2$ , достаточно аппроксимировать интеграл следующим образом:

$$S(\omega) \sim \int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \frac{1}{\lambda^2 + \omega^2} \frac{d\lambda}{\lambda^\beta} = \frac{1}{\omega^{1+\beta}} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{1}{1 + \lambda^2/\omega^2} \frac{d(\lambda/\omega)}{(\lambda/\omega)^\beta} = \frac{1}{\omega^{1+\beta}} \int_{\lambda_1/\omega}^{\lambda_2/\omega} \frac{1}{(1+x^2)} \frac{dx}{x^\beta} \approx \frac{1}{\omega^{1+\beta}} \int_0^\infty \frac{1}{(1+x^2)} \frac{dx}{x^\beta} \sim \frac{1}{\omega^{1+\beta}}$$

Таким образом был получен весь класс фликкер-шумов с разными показателями степени. Объяснение Шоттки базировалось на физических принципах электронного транспорта внутри электронной лампы, но спустя годы после открытия Джонсона было установлено, что фликкер-шум проявляется не только в различных электрических приборах. Его присутствие можно обнаружить в плёночных и проволоч-

ных резисторах, радиопередачах, музыкальных произведениях и даже в низкочастотных колебаниях земной коры. Существует ли универсальная формула для описания шума  $1/f$ ? Обусловлен ли шум  $1/f$  в большей степени поверхностными или объёмными дефектами? Обусловлен ли он вариацией числа носителей или их подвижностью? Так или иначе обсуждения этих вопросов были затронуты во многих работах, например: [157], [158], [159]. Ответы на эти вопросы до сих пор в полной мере не получены. Такой закон распределения частоты релаксации (обратного времени жизни) может возникать в случае переходов электронов из локализованного примесного состояния в берега туннельного контакта при учете кулоновского взаимодействия между образовавшимся заряженным ионом и электронов проводимости в берегах контакта, действующего в течение ограниченного времени. Более детально такой механизм появления  $1/f^\alpha$  будет изложен ниже. Скорее всего общая причина появления шума вида  $1/f^\alpha$  связана с тем, что система обладает «конечной памятью», и ее эволюция во многом определяется предысторией. В применении к сканирующей туннельной микроскопии наличие фликкер-шума является одним из лимитирующих факторов, определяющих работоспособность метода. В работах [160], [161] авторами были проанализированы данные, полученные методом СТМ для поверхности высокоориентированного пиролиитического графита. Для спектральной плотности туннельного тока была найдена зависимость вида  $1/f^{1.4}$ . Вместе с тем, в работе [162] при туннелировании на графите на воздухе обнаружена зависимость  $1/f$ . Авторы объясняют этот эффект флуктуациями, вызванными наличием адсорбата. Отношение сигнал-шум в СТМ экспериментах может быть значительно улучшено применением модуляционной техники. Авторы [163] использовали в своей работе зондирующее остриё, колеблющееся параллельно поверхности с частотой модуляции выше максимальной частоты обратной связи системы. В эксперименте одновременно регистрировались два сигнала: обычный топографический и отклик туннельного тока на частоте модуляции. Теоретические вычисления [164] предсказывают, что флуктуации туннельного тока поперёк вакуумного зазора, образованного зондирующим остриём и плоским образцом, должны быть ограничены величиной дробового шума. В [165] с помощью сканирующего туннельного микроскопа были обнаружены индивидуальные участки захвата электронов в термически окисленных кремниевых подложках. Обнаружение и идентификация одиночных дефектов на поверхности стали

возможными благодаря высокому пространственному разрешению СТМ. В области отдельных участков захвата при изменении их заселённости было отмечено переключение туннельного тока между двумя хорошо определёнными значениями. Величина изменения туннельного тока и пространственная протяжённость участка, на котором наблюдаются токовые флуктуации (как правило, 3 нм), хорошо согласуются с расчетным изменением туннельного тока от одного электрона в ловушке на поверхности оксида. В работе [166] исследовался шум туннельного тока при различных значениях туннельного напряжения в широком диапазоне частот. В области значений частот от 1 Гц до 100 кГц при значениях туннельного напряжения, превосходящих несколько мВ, было отмечено  $1/f$  спектральное распределение шума туннельного тока. Авторами отмечено, что для правильного измерения спектральной плотности шума туннельного тока вплоть до низких частот необходимо поддерживать постоянным расстояние между зондирующим остриём и образцом. Так как для анализа спектральной плотности шума на низких частотах требуется около нескольких минут, необходимо было уменьшить тепловой дрейф и минимизировать крип пьезокерамического манипулятора точных перемещений. Применимость полупроводников в электронных устройствах сильно зависит от неконтролируемого образования дефектов в процессе роста и обработки полупроводниковых кристаллов, так как эти дефекты в конечном итоге могут противодействовать наблюдению желаемых эффектов. Поэтому значительные усилия в области физики поверхности были сосредоточены на вопросах, регулирующих образование дефектов и поведение примесей включения, а также на изучении их электронных свойств [167–170]. Возмущения локальной плотности электронных состояний кристалла из-за влияния локализованных состояний, обусловленных наличием дефектов, приводит к их возможному наблюдению с помощью сканирующей зондовой микроскопии [171]. СТМ/СТС даёт возможность идентифицировать изолированную атомную примесь по особенностям в СТМ-изображении и в спектрах нормированной дифференциальной туннельной проводимости. Исследование на атомных масштабах свойств точечных дефектов на поверхности и в приповерхностных слоях требует воспроизводимой процедуры получения чистых поверхностей без термической обработки, что позволяет избежать изменения дефектов в процессе приготовления поверхности. Это выполнимо для поверхностей полупроводниковых соединений, полученных методом скола. В качестве



дефектов поверхности в большинстве опубликованных работ рассматриваются поверхностные вакансии и примесные атомы. Впервые вакансии на поверхности (110) составных полупроводников, полученной методом скола, были обнаружены в 1990 году в работе [172]. Авторы с помощью сверхвысоковакуумного сканирующего туннельного микроскопа исследовали с атомным разрешением поверхность сколотого кристалла GaAs(110) с *n*-типом объемной проводимости. Точечные дефекты вдоль направления  $[1\bar{1}0]$  с поперечным размером порядка размера узла кристаллической решетки наблюдались как для атомов Ga, так и As в виде углублений на СТМ-изображении. Было указано, что в противоположность точечным As дефектам, точечные Ga дефекты отрицательно заряжены, так как их наблюдаемый в эксперименте размер зависит от величины туннельного напряжения при СТМ измерениях в режиме постоянного тока. Наблюдение примесных атомов на СТМ-изображениях было впервые осуществлено в работе [173]. Авторами исследовалась структура GaAs, состоящая из чередующихся *n*- и *p*- допированных слоев, полученная методом скола кристалла в условиях сверхвысокого вакуума. В пределах выбранного *n*-слоя наблюдались флуктуации контраста на СТМ-изображении, которые были вызваны наличием примесных атомов Si на поверхности образца. Годом позже появилась работа [174], характеризующая поведение примесных атомов Zn на поверхности GaP(110). Авторы наблюдали локальное увеличение плотности электронных состояний на СТМ-изображении, вызванное изгибом зон, вследствие влияния, оказываемого отрицательно заряженными центрами, как и ожидается для примесных атомов Zn. Измеренная концентрация дефектов находилась в хорошем согласии с концентрацией допирующих атомов цинка. В [175–177] авторы исследовали примесные атомы Be, Zn и Te на поверхности GaAs(110) методом СТМ/СТС. В экспериментах наблюдалось усиление туннельного тока в окрестности ионизированных атомов легирующей примеси в верхних поверхностных слоях. В сильно допированном монокристалле GaAs с *p*-типом объемной проводимости при туннелировании электронов из валентной зоны допирующие атомы примеси в верхних поверхностных слоях проявлялись в виде индивидуальных круговых особенностей диаметром около 2 нм, наложенных на подрешетку As. Заключение о местоположении примесного атома относительно поверхности следует из размера наблюдаемых особенностей и контрастной симметрии подрешетки As. Наблюдаемое поведение туннельной

проводимости в [177] также можно объяснить в рамках модели, в которой происходит перераспределение заряда между многоэлектронными состояниями. Такое перераспределение заряда может приводить к немонотонной зависимости туннельной проводимости от приложенного напряжения смещения. «Мелкие» примеси в полупроводниках, такие как донорные атомы Si в подрешетке Ga монокристалла GaAs были исследованы в работах [178, 179]. Авторами была отмечена делокализованная электронная структура приповерхностного (на глубинах до пяти атомных слоев) донорного атома  $\text{Si}_{\text{Ga}}$ , наблюдаемого в СТМ/СТС экспериментах в виде дополнительного вклада в LDOS с характерным пространственным масштабом около 25 Å. Делокализованная природа примеси объясняется возникновением локального изгиба зон, вызванного Кулоновским потенциалом  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  донора. В то же время,  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  на поверхности (110), полученной методом скола, демонстрирует локализованную структуру ввиду наличия оборванной связи на поверхности кристалла GaAs [173]. Суммируя результаты исследований, представленных в литературном обзоре, можно отметить следующее:

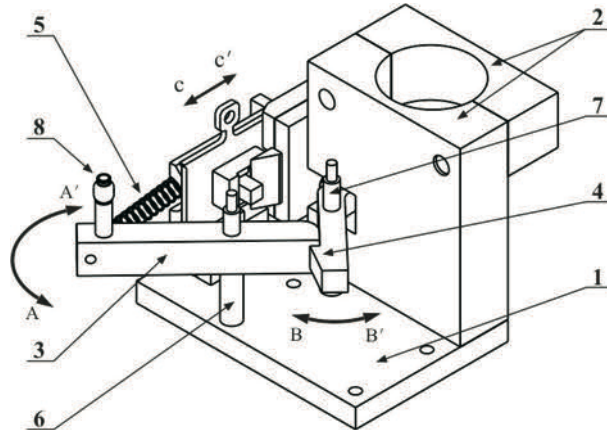
1. На сегодняшний день практически полностью отсутствуют данные о влиянии зарядовых локализованных состояний на низкочастотную составляющую спектра шума туннельного тока вида  $1/f^\alpha$ .
2. Полностью отсутствуют сравнительные результаты о влиянии типа проводимости (n- или p-тип) полупроводника на спектральные характеристики шума  $1/f^\alpha$ .

Получение такой информации является локальной задачей данной части диссертационной работы.

### **3.4.2. Измерения низкочастотной составляющей спектральной плотности туннельного тока**

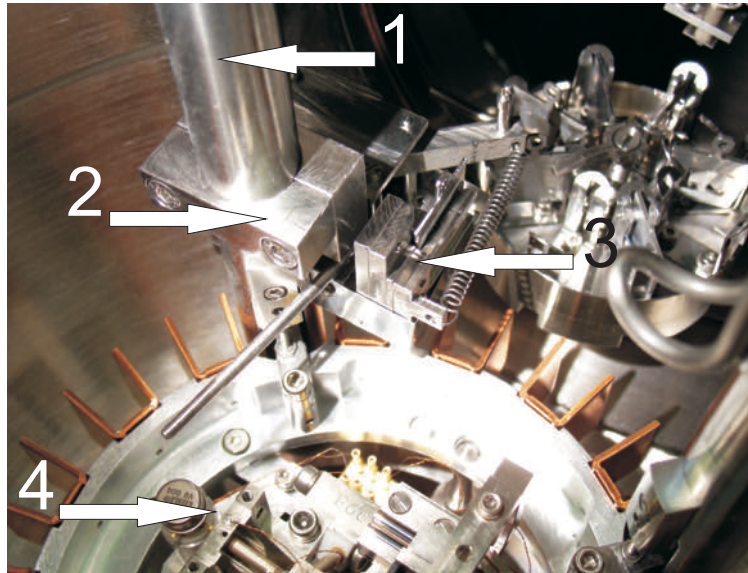
Для получения атомно гладкой поверхности кристалла InAs(110) с целью наблюдения на поверхности атомов легирующей примеси и изучения низкочастотной составляющей спектральной плотности туннельного тока был разработан метод и спроектировано устройство для осуществления скола образца *in situ* в сверхвысоковакуумной камере СТМ [180, 181]. Механизм скола расположен внутри вакуумной системы таким образом,

чтобы использование манипулятора «wobble-stick», установленного в микроскопной камере, позволяло перемещение образца между механической частью СТМ, каруселью для хранения образцов, манипулятором для загрузки образца из шлюзовой камеры и самим устройством для скола. Все

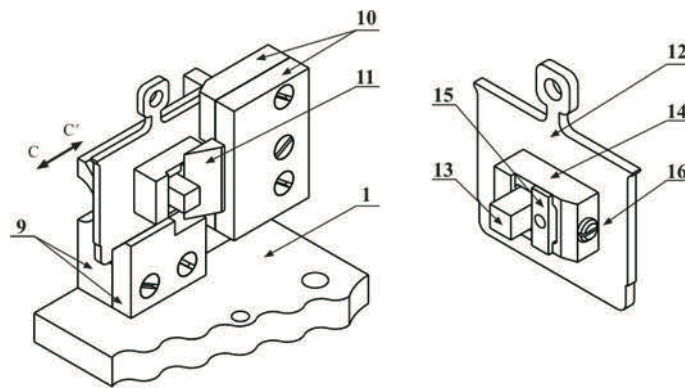


**Рис. 3.28.** Общий вид системы для скалывания кристаллов. 1-основание, 2- крепежный хомут, 3-молоток, 4-спусковой крючок, 5-пружина, 6,7-оси молотка и спускового крючка, 8-рукоятка вращения молотка.

устройство смонтировано (рис. 3.28) на жестком основании 1, которое посредством хомута 2 крепится к стойке подвеса СТМ (рис. 3.29). Взвод ударного механизма осуществляется с помощью манипулятора «wobble-stick». На 3.30 а можно видеть схему взаимного расположения держателя рамки 9 и держателя ножа 10 с закрепленным в нем ножом 11. В качестве держателя образца используется стандартная рамка 12 для крепления образцов в СТМ с дополнительными тисками 14. Образец 13 фиксируется в тисках с помощью подвижной пластины 15 и прижимного винта 16. После завершения процедуры скола рамка держателя с образцом помещается в сканирующий туннельный микроскоп 4 (Рис. 3.29). Зонды для СТМ изготавливались из тонкой вольфрамовой проволоки (диаметр 0.2 мм) методом ступенчатого электрохимического травления и отжигались в условиях сверхвысокого вакуума *in situ* до температуры 2270К. СТМ измерения были проведены на чистой (110) поверхности полупроводника InAs с различным химическим легированием. Измерения спектров туннельного тока проводились с использованием специально разработанной экспериментальной установки (включая аппаратные и программные части), которая была включена в существующую систему UHV СТМ «Omicron». Тестовые эксперименты показали, что спектры шума туннельного тока «окрашиваются» нежелательным образом, если включена петля обратной связи СТМ. По-



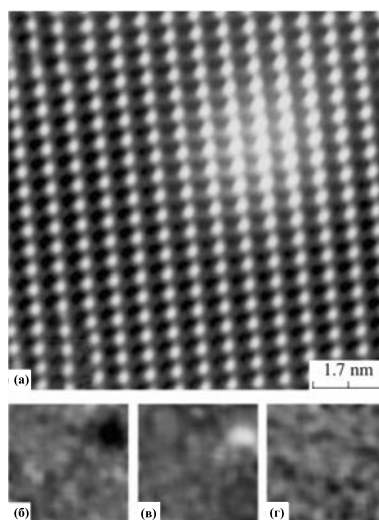
**Рис. 3.29.** Расположение системы для скалывания кристаллов в камере со сканирующим туннельным микроскопом. 1-стойка подвеса СТМ, 2-хомут, 3-система для скалывания, 4-головка СТМ.



**Рис. 3.30.** (а) держатели рамки и ножа; (б) держатель образца.

скольку на получение одного спектра требуется не менее 100 секунд, при разрыве петли обратной связи на измерительную систему накладываются жесткие ограничения такие, как высокая механическая устойчивость, низкий уровень внешних вибраций и термически стабильное состояние. Только в том случае, если все упомянутые требования будут выполнены, а качество СТМ изображений для выбранной поверхности будет хорошим, можно начинать измерения низкочастотной составляющей спектральной плотности туннельного тока в системе [182, 183]. Чистая поверхность InAs была подготовлена методом скола образца *in situ*. Основным преимуществом этого метода является то, что примесные атомы не покидают поверхностные слои. В работе использовались специально подготовленные слитки InAs ( $2 \times 2 \times 4$  мм), которые были сколоты *in situ* в условиях сверхвысокого ва-

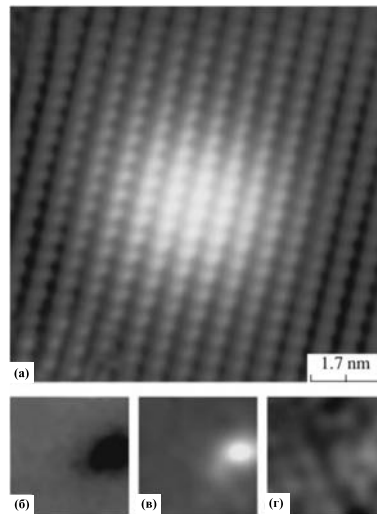
куума. В первой серии экспериментов были исследованы монокристаллы InAs, легированного атомами серы (объемная проводимость n-типа). Концентрация химического легирования составляла  $1.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Во второй серии экспериментов были исследованы монокристаллы InAs, легированного марганцем (объемная проводимость p-типа). Концентрация химического легирования составляла  $1.4 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Во всех измерениях напряжение смещения в туннельном контакте характеризует потенциал образца относительно виртуально заземленного туннельного острия. Во время ско-



**Рис. 3.31.** (а) СТМ-топографическое изображение высокого пространственного разрешения атома легирующей примеси  $S$  на поверхности  $\text{InAs}(110)$  ( $V_s = -1.16 \text{ В}$ ,  $I = 30 \text{ нА}$ ). Токовое изображение атома легирующей примеси  $S$  на поверхности  $\text{InAs}(110)$  при значениях напряжения смещения (б)  $-0.91 \text{ В}$ , (в)  $-0.20 \text{ В}$  и (г)  $0.46 \text{ В}$ . Площадь сканирования составляет  $10 \times 10 \text{ нм}$ .

ла образца давление в сверхвысоковакуумной камере всегда было ниже  $1 \times 10^{-10}$  Торр. Чтобы правильно выбрать значения начальных параметров для измерений шумовых характеристик туннельного тока, были проведены эксперименты с использованием пространственно разрешенной туннельной спектроскопии. Для поддержания высокого отношения сигнал/шум эти эксперименты проводились в режиме туннельной спектроскопии с визуализацией туннельного тока (current imaging tunneling spectroscopy—CITS). Срез двумерного массива кривых  $I(V)$  при определенном смещении представляет пространственное распределение туннельного тока при фиксированном расстоянии между зондом и образцом (токовое изображение). Эти токовые изображения дополняют информацию, содержащуюся в обычном СТМ изображении постоянного тока (топографическое изображение). В частности, контраст некоторых специфических особенностей на изучаемой

поверхности может быть противоположным на токовом и топографическом СТМ изображениях. Поскольку представляет интерес сравнение шумовых характеристик туннельного тока, полученных над бездефектной областью, и характеристик, измеренных над областью примесного атома, в эксперименте [184–186] использовалась следующая процедура для выбора начального напряжения смещения. Выбиралось напряжение смещения, при котором вклад от атома легирующей примеси на токовом изображении имеет свой максимум. Это означает, что пятно на токовом изображении, вызванное присутствием легирующего атома, является самым ярким. Интересно отметить, что как в случае InAs, легированного серой (S), так и в случае InAs, легированного марганцем (Mn), яркое пятно на токовом изображении хорошо видно в широком диапазоне значений напряжения смещения, приблизительно соответствующем диапазону запрещенной зоны [187]. Типичные СТМ-изображения [188, 189] заполненных электронных состояний отдельных примесей S и Mn на поверхности InAs(110) с высоким пространственным разрешением показаны на рис. 3.31(а) и рис. 3.32(а) соответственно. Отметим, что оба атома примеси выглядят на СТМ изображениях



**Рис. 3.32.** (а) СТМ-топографическое изображение высокого пространственного разрешения атома легирующей примеси Mn на поверхности InAs(110) ( $V_s = -1.16$  В,  $I = 30$  нА). Токковое изображение атома легирующей примеси Mn на поверхности InAs (110) при значениях напряжения смещения (б)  $-1$  В, (в)  $0.15$  В и (г)  $0.48$  В. Площадь сканирования составляет  $12.6 \times 12.6$  нм.

заполненных электронных состояний как круглые выступы высотой примерно  $1 \text{ \AA}$ . Радиус локализации также можно оценить по полученным СТМ изображениям. В обоих случаях он примерно равен  $40 \text{ \AA}$ , что обеспечивает высокую остаточную проводимость образцов. Токковые изображения атома

легирующей примеси S на поверхности InAs(110) при различных значениях напряжения смещения показаны на рис. **3.31**(б, в, г).

Наиболее заметный вклад в туннельный ток в токовом изображении атома легирующей S-примеси происходит при значении напряжения смещения, равном -0.2 В (рис. **3.31**(в)). Яркое пятно на токовом изображении видно в диапазоне напряжений смещения от -0.54 до 0.37 В (вокруг запрещенной зоны). При положительном смещении выше 0.37 и до 1 В (диапазон зоны проводимости) атом легирующей примеси не наблюдается на токовом изображении (рис. **3.31**(г)). При отрицательных значениях напряжения смещения в диапазоне от -0.54 до -0.73 В (диапазон валентной зоны) атом примеси S на токовом изображении не виден. Типичное токовое изображение примесного атома S для значений напряжения смещения, принадлежащих диапазону от -0.73 до -1 В, показано на рис. **3.31**(б). Поведение легирующего атома Mn на поверхности InAs(110) несколько отличается от поведения примесного атома S – частично из-за того, что в нашем случае InAs<sub>Mn</sub> имеет объемную проводимость p-типа. Токовые изображения атома легирующей примеси Mn на поверхности InAs(110) при различных значениях напряжения смещения показаны на рис. **3.32**(б, в, г). Наиболее заметный вклад в туннельный ток в токовом изображении атома легирующей примеси происходит при смещении 0.15 В (рис. **3.32**(в)). Яркое пятно на токовом изображении видно в диапазоне напряжения смещения от -0.13 до 0.42 В (вокруг запрещенной зоны). При положительном смещении выше 0.42–1 В (диапазон зоны проводимости) атом легирующей примеси не проявляет себя на токовом изображении (рис. **3.32**(г)). При отрицательных значениях напряжения смещения, принадлежащих диапазону от -0.13 до -0.27 В (диапазон валентной зоны), примесный атом Mn не виден на токовом изображении. Типичное токовое изображение примесного атома Mn в диапазоне напряжения смещения от -0.27 до -1.5 В показано на рис. **3.32**(б). На основании проведенного анализа были выбраны следующие заданные значения  $V_s$  для измерений низкочастотной составляющей спектральной плотности туннельного тока:  $V_s = -0.2$  В для InAs<sub>S</sub> и  $V_s = +0.15$  В для InAs<sub>Mn</sub>. Значение туннельного тока, используемое для стабилизации обратной связи между туннельным острием и образцом, во всех случаях равнялось 30 пА. Экспериментальная процедура измерения спектра шума туннельного тока состоит из восьми этапов и описана ниже:

(I) после скола образца и подвода образца к туннельному острию требуется

не менее 6 часов ожидания в состоянии туннельного режима для достижения стабильного состояния всей сверхвысоковакуумной системы;

(II) поиск изолированного примесного атома на поверхности InAs(110) с помощью СТМ-визуализации. Получение СТМ-изображения высокого пространственного разрешения ( $\sim 50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$ ) поверхности в окрестности атома легирующей примеси;

(III) измерение туннельной спектроскопии CITS на поверхности вокруг атома легирующей примеси;

(IV) проведение анализа токовых изображений для поиска подходящего значения начального напряжения смещения для текущих измерений низкочастотной составляющей спектральной плотности туннельного тока;

(V) расположение зондирующего острия СТМ прямо над примесным атомом или бездефектной площадью поверхности со значением напряжения смещения, определенным выше на шаге IV. Поскольку используемое относительное смещение туннельного зонда СТМ мало, эффекты, вызванные крипом пьезоманипулятора, незначительны. Поэтому для дальнейшей стабилизации требуется всего несколько минут;

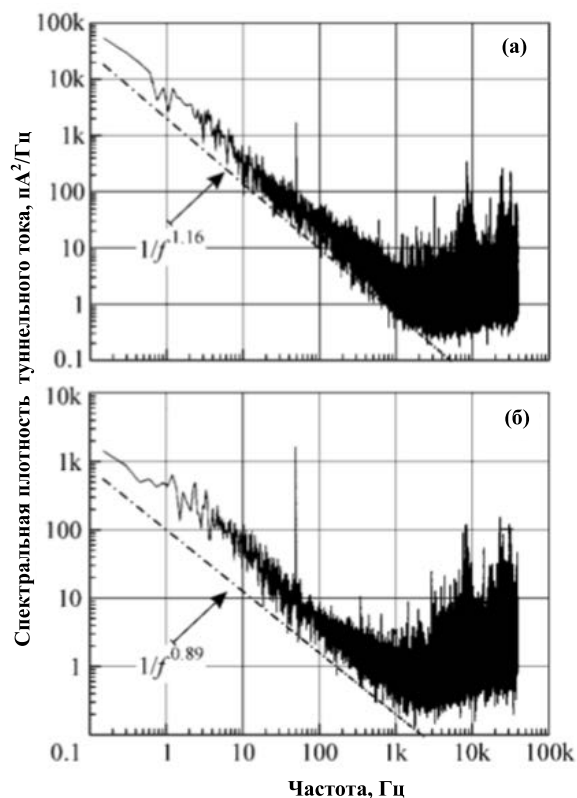
(VI) размыкание контура обратной связи на время, необходимое для получения выборки данных во временной области туннельного тока  $I(t)$ ;

(VII) включение обратной связи;

(VIII) контроль получения СТМ-изображения высокого разрешения ( $\sim 50 \text{ \AA}$ ) поверхности в окрестности атома легирующей примеси. СТМ-изображение должно полностью соответствовать СТМ-изображению, полученному до начала измерений.

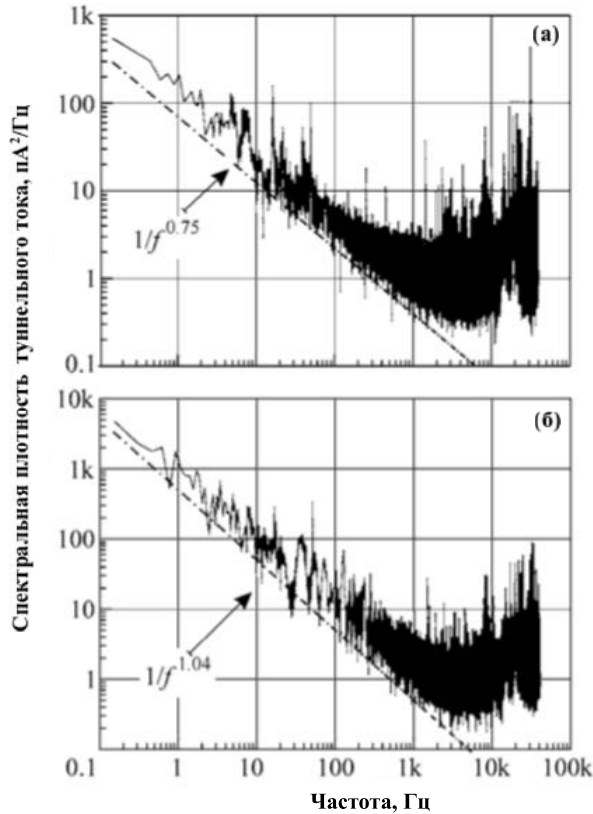
Важно отметить, что входной каскад нашего туннельного предварительного усилителя тока, построенного с применением операционного усилителя Burr-Brown OPA602, не ограничивает разрешение наших измерений [Texas Instruments Incorporated, OPA602 data sheet, [www.ti.com](http://www.ti.com)]. Когда напряжение смещения равно нулю или острие СТМ находится далеко от поверхности (не протекает туннельный ток), в эксперименте не было зафиксировано каких-либо признаков существования  $1/f^\alpha$ -компоненты в спектрах шума [190], что согласуется с результатами, изложенными в [166]. Результаты измерения низкочастотной составляющей спектральной плотности туннельного тока на поверхности (110) полупроводникового соединения InAs, легированного атомами S и Mn [191], представлены на рис. 3.33 и рис. 3.34 соответственно. Для ясности спектры шума туннельного тока показаны в





**Рис. 3.33.** а) спектральная плотность мощности туннельного тока в двойном логарифмическом масштабе над примесным атомом селена. Туннельный ток  $I=30$  нА, напряжение на образце  $U=-0.2$  В. (б) спектральная плотность мощности туннельного тока в логарифмическом масштабе над чистой поверхностью. Туннельный ток  $I=30$  нА, напряжение на образце  $U=-0.2$  В. Показатели степени  $\alpha$  указаны на рисунках.

двойном логарифмическом масштабе. Зависимость  $1/f^\alpha$  отчетливо видна, а частота среза шумовой составляющей  $1/f^\alpha$  составляет приблизительно 1 кГц. Пунктирной линией на рис. 3.33 и рис. 3.34 показана линейная аппроксимация низкочастотной составляющей спектральной плотности туннельного тока, полученной методом наименьших средних квадратов в диапазоне частот от 0.1 Гц до  $\sim 1$  кГц (частота среза). Некоторые важные моменты из полученных результатов могут быть подчеркнуты. Было обнаружено, что как для  $\text{InAs}_S$ , так и для  $\text{InAs}_{Mn}$ , показатель степени различен для измерений, проведенных над бездефектной поверхностью и над атомами примеси. Для  $\text{InAs}_S$  показатель степени  $\alpha$ , измеренный над чистой поверхностью, равен 0.89, тогда как над атомом легирующей примеси он имеет значение, равное 1.16. Для  $\text{InAs}_{Mn}$  показатель степени  $\alpha$ , измеренный над чистой поверхностью, равен 1.04, тогда как над атомом легирующей примеси он имеет значение 0.75. Видно различие в поведении показателя степени в случаях  $\text{InAs}_S$  и  $\text{InAs}_{Mn}$ . При переходе от примесного атома



**Рис. 3.34.** (а) спектральная плотность мощности туннельного тока в двойном логарифмическом масштабе над примесным атомом марганца. Туннельный ток  $I=30$  нА, напряжение на образце  $U=+0.15$ В. (б) спектральная плотность мощности туннельного тока в логарифмическом масштабе над чистой поверхностью. Туннельный ток  $I=30$  нА, напряжение на образце  $U=+0.15$ В. Показатели степени  $\alpha$  указаны на рисунках.

к чистой поверхности  $\alpha$  уменьшается для образца  $\text{InAs}_S$  (рис.3.33(а, б)). Противоположная ситуация наблюдалась для поверхности  $\text{InAs}_{Mn}$ .  $\alpha$  увеличивается по мере удаления от атома легирующей примеси (рис.3.33(а, б)). Как показано в работе [192], внезапное включение и выключение кулоновского потенциала примеси из-за туннельных переходов электронов примеси в берега туннельного контакта уменьшает сингулярности степенного закона в вольт-амперных характеристиках. Знак показателя степени определяется знаком заряда примеси. В пространственном распределении туннельного тока можно видеть включение и выключение примесных атомов при определенных значениях приложенного смещения, что связано с сингулярностью степенного закона для туннельного тока при пороговом напряжении. Такое особенное поведение туннельного тока было получено путем перенормировки туннельного матричного элемента путем включения и выключения кулоновского потенциала заряженных примесей [193, 194]. Модельная система (рис.3.35) может быть описана гамильтонианом  $\hat{H}$ :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_T + \hat{H}_{int}$$

$$\hat{H}_0 = \sum_k (\varepsilon_k - eV) c_k^\dagger c_k + \sum_p \varepsilon_p c_p^\dagger c_p + \sum_{i=1,2} \varepsilon_i a_i^\dagger a_i, \quad (3.6)$$

Этот гамильтониан описывает свободные электроны проводимости в берегах контакта и в локализованных состояниях.  $c_k^\dagger$  и  $c_k$  - операторы рождения и уничтожения электронов в состояниях  $k$ ,  $c_p^\dagger$  и  $c_p$  - операторы рождения и уничтожения электронов в состояниях  $p$  ( $k$ ,  $p$  - левый и правый берега контакта соответственно).  $\varepsilon_k$  и  $\varepsilon_p$  - энергии электронов в состояниях  $k$  и  $p$  в каждом из берегов контакта,  $\varepsilon_2$  - энергия невозмущенного локализованного состояния, образованного примесным атомом,  $\varepsilon_1$  - энергия невозмущенного локализованного состояния, локализованного на острие СТМ. Операторы  $a_i^\dagger$  и  $a_i$  соответствуют рождению и уничтожению электронов в локализованных состояниях (примесный атом, локализованное состояние на острие)

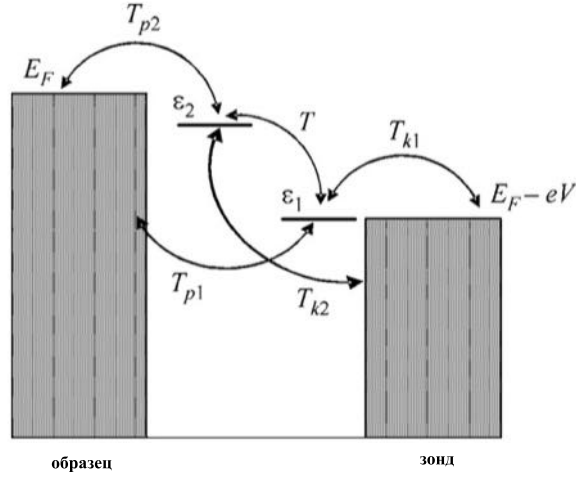
$$\hat{H}_T = \sum_{k,i} T_{k,i} c_k^\dagger a_i + \sum_{p,i} T_{p,i} c_p^\dagger a_i + T \sum_{i \neq j} a_i^\dagger a_j + h.c., \quad (3.7)$$

Гамильтониан  $\hat{H}_T$  описывает туннелирование между берегами туннельного контакта через промежуточные локализованные состояния.

$$\hat{H}_{int} = \sum_{k,k'} W_1 c_k^\dagger c_{k'} a_1 a_1^\dagger + \sum_{k,k'} W_2 c_k^\dagger c_{k'} a_2 a_2^\dagger \quad (3.8)$$

И, наконец, последний гамильтониан учитывает процессы внутризонного рассеяния электронов на кулоновских потенциалах зарядовых локализованных состояний ( $W_1$  - для локализованного состояния на острие,  $W_2$  - для примесного атома).

$T_{p1}$  на рис. **3.35** представляет собой амплитуду туннельного перехода при туннелировании электронов из локализованного состояния на зонде СТМ в состояния непрерывного спектра электронов в образце.  $T_{k2}$  - амплитуда туннельного перехода при туннелировании электронов из локализованного состояния примесного атома в состояния непрерывного спектра электронов в зонде.  $T_{k1}$  - амплитуда туннельного перехода при туннелировании электронов из локализованного состояния на зонде в состояния непрерывного спектра электронов в зонде,  $T_{p2}$  - амплитуда туннельного перехода при туннелировании электронов из локализованного состояния



**Рис. 3.35.** Диаграмма туннельных переходов, возникающих в туннельном контакте при взаимодействии локализованного состояния, образованного примесным атомом, и локализованного состояния на острие зонда.

примесного атома в состоянии непрерывного спектра электронов в образце.  $T$  – характеризует амплитуду туннельного перехода между двумя локализованными состояниями. Для чистой поверхности следует положить  $T_{p2}=0$ ,  $\varepsilon_2=0$ ,  $T=0$ ,  $W_2=0$ ,  $T_{k2} = 0$  и  $\varepsilon_1=eV$ , если  $\varepsilon_1$  связано с состоянием вершины острия. Перенормировка  $T_{k1}$  за счет включения и выключения  $W_1$  дает низкочастотный вклад в  $S(\omega)$  над чистой поверхностью:

$$S_{clean}(\omega) = \left( \frac{\xi_0}{\omega} \right)^{-W_1\nu}$$

В этой формуле  $\xi_0$ -ширина зоны непрерывных состояний в туннельном острье,  $\nu$ -равновесная плотность электронных состояний в берегах туннельного контакта. Над атомом примеси околопороговое значение приложенного напряжения смещения должно быть перенормировано для двух амплитуд туннельного перехода  $T_{k1}$  и  $T_{k2}$  путем включения и выключения кулоновских потенциалов  $W_1$  и  $W_2$  соответственно. Спектры низкочастотного шума над примесью можно оценить как:

$$S_{imp}(\omega) \sim S_1(\omega)S_2(\omega) \sim \left( \frac{\xi_0}{\omega} \right)^{-(W_1+W_2)\nu}$$

$$\alpha_{imp} = -(W_1 + W_2)\nu$$

Острие туннельного зонда нейтрально, поэтому туннельные переходы, определяемые  $T_{k1}$ , приводят к включению кулоновского потенциала  $W_1 < 0$  положительно заряженной дырки. Изменения показателя степенного

закона над атомами примеси зависят от знака  $W_2$ , и, таким образом, от начального заряда примеси. Для отрицательно заряженной примеси  $W_2 > 0$ , а для положительно заряженных примесей  $W_2 < 0$ . Примесь Mn в InAs p-типа заряжена отрицательно, следовательно,  $W_2 > 0$  и:

$$S_{imp}(\omega) \sim \left(\frac{\xi_0}{\omega}\right)^{(|W_1| - |W_2|)\nu}$$

$$\alpha_{imp} = (|W_1| - |W_2|)\nu; \alpha_{clean} = |W_1|\nu$$

$$\alpha_{imp} < \alpha_{clean}$$

Таким образом, для InAs с p-типом проводимости показатель степени низкочастотной составляющей спектра туннельного тока вида  $1/f^\alpha$  меньше его измеренного значения над чистой поверхностью. Противоположная ситуация наблюдается для InAs с n-типом проводимости, легированным примесью S, которая имеет положительный заряд, следовательно,  $W_2 < 0$  и:

$$S_{imp}(\omega) \sim \left(\frac{\xi_0}{\omega}\right)^{(|W_1| + |W_2|)\nu}$$

$$\alpha_{imp} = (|W_1| + |W_2|)\nu; \alpha_{clean} = |W_1|\nu$$

$$\alpha_{imp} > \alpha_{clean}$$

Предложенная модель качественно описывает наблюдаемые экспериментальные результаты. Кроме того, было обнаружено, что как для системы InAs<sub>S</sub>, так и для InAs<sub>Mn</sub>, показатель степенного закона  $1/f^\alpha$  различен для измерений, проведенных над бездефектной площадью поверхности и над примесным атомом. Для InAs<sub>S</sub> показатель степенного закона  $\alpha$ , измеренный над чистой поверхностью, равен 0.89, тогда как над атомом легирующей примеси он имеет значение 1.16. Для InAs<sub>Mn</sub> показатель степенного закона  $\alpha$ , измеренный над чистой поверхностью, равен 1.04, тогда как над атомом легирующей примеси он имеет значение 0.75. Микроскопический теоретический подход, учитывающий многочастичное взаимодействие, был предложен для моделирования экспериментальных результатов [195]. Внезапное включение и выключение дополнительного кулоновского потенциала в области туннельного перехода приводит к типичной степенной зависимости для низкочастотных туннельных шумовых спектров. Измерения шума в туннельном токе могут дать дополнительную информацию, которая вместе с СТМ-визуализацией и сканирующей туннельной спектроскопией может позволить идентифицировать химическую природу отдельных

примесных атомов вблизи поверхности. Однако для достижения этой цели еще предстоит проделать большую работу как в области теории, так и в области эксперимента. Проведенное исследование было ограничено случаем невзаимодействующих (изолированных) отдельных примесных атомов на чистой (110) поверхности полупроводникового соединения InAs.

### § 3.5. Выводы по главе 3

1. При адсорбции атомов золота на обогащенную Ga поверхность GaN(0001) выявлен структурный фазовый переход несоизмерной фазы в соизмерную, при котором часть верхнего слоя атомов Ga удаляется с поверхности и замещается атомами Ga и Au. Плотность электронных состояний такой структуры определяет квазиодномерный характер проводимости. Обнаружено, что реконструированная поверхность GaN(0001) обеспечивает атомно-гладкую морфологию и высокую температурную стабильность интерфейса «нитрид галлия - гетероструктура». Для создания хорошо упорядоченной поверхности, содержащей одну фазу, реализован метод кинетически управляемого роста двумерной структуры в системе GaN-Au.
2. В эпитаксиально выращенной на поверхности Si(111)-7×7 пленке Bi, обнаружена аллотропная форма висмута в виде квазикубической фазы, превращение которой в структуру, типичную для объемного монокристалла Bi, происходит, когда критическая толщина покрытия превышает двадцать ангстрем.
3. Установлено, что процесс кластеризации атомов натрия на поверхности Si(111)-7×7 определяется характером взаимодействия между индивидуальными атомами натрия и их подвижностью. Выявлено наличие сильного отталкивающего взаимодействия между атомами Na, расположенными вблизи одного «rest»-атома кремния, и пренебрежимо малого взаимодействия между атомами Na, находящимися вблизи различных «rest»-атомов кремния, что является важным фактором, определяющим образование двумерного Na-газа на поверхности Si(111)-7×7 при комнатной температуре при субмонослойном покрытии поверхности атомами Na.
4. Выявлена определяющая роль локализованных зарядовых состояний

в формировании низкочастотной составляющей спектра туннельного тока при исследовании легированного полупроводника InAs. В случае полупроводника InAs с n-типом проводимости значение показателя  $\alpha$  степенного закона  $1/f^\alpha$  больше над атомом примеси, чем над чистой поверхностью. Обратная ситуация реализуется для полупроводника с p-типом проводимости. Для объяснения экспериментальных результатов разработана теоретическая модель, учитывающая резкое включение/выключение кулоновского потенциала в области туннельного перехода, связанного с изменением заряда локализованного состояния при протекании туннельного тока. Комплексный подход с использованием измерений спектра шума туннельного тока, СТМ-визуализации и сканирующей туннельной спектроскопии является новым перспективным методом идентификации отдельных атомов, примесных комплексов и дефектов вблизи поверхности.

---

## ГЛАВА 4

### Упорядоченные молекулярные структуры на основе фуллеренов и их производных

---

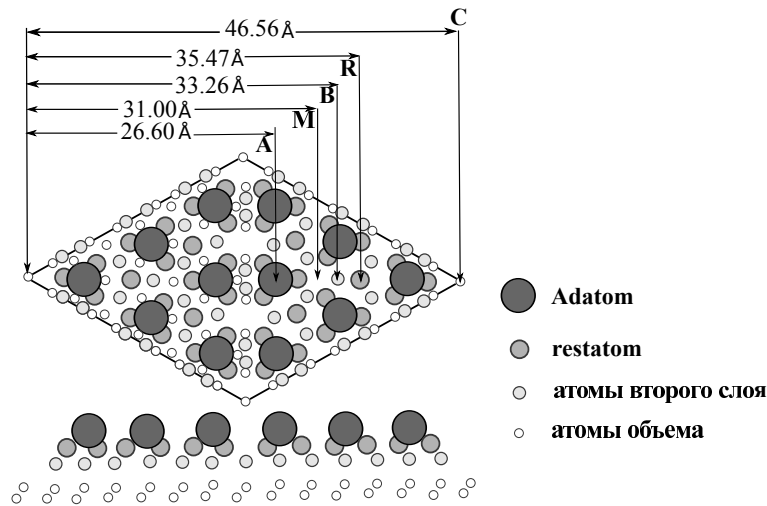
#### § 4.1. Введение

Открытие первого фуллерена  $C_{60}$  в 1985 году [196] вызвало шквал исследовательской активности, мотивированный стремлением понять структурные, химические и электронные свойства как изолированной молекулы, так и объемного твердого фуллерита  $C_{60}$ , в котором молекулы связаны силами Ван дер Ваальса [197]. Структура молекулы  $C_{60}$  напоминает по форме футбольный мяч [198]. Эта молекула обладает высокой осью симметрии и отличается наибольшей стабильностью. В работе [199] с использованием рентгеновской порошковой дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии был исследован фуллерит  $C_{60}$ . Измерения показали существование фазового перехода первого рода из простой кубической структуры с четырьмя молекулами на одну единичную ячейку в гранцентрированную кубическую структуру со свободно вращающимися молекулами при температуре 249 К. Изменение свободной энергии при переходе составляет примерно 6.7 Дж/г. Параллельно с исследованиями самих фуллеренов многие исследователи сосредоточились на взаимодействии их молекул с твердыми поверхностями. Изучение взаимодействия фуллеренов с поверхностью твердых тел было начато в 1991 году в работе Ли [200] и оказалось весьма увлекательной областью исследований. Проблема адсорбции фуллерена до сих пор стимулирует и поддерживает достижения в различных областях физики конденсированных сред и физики поверхности, включая органические-неорганические гетерограницы; самосборки и самоорганизации; одномолекулярную спектроскопию и молекулярно-орбитальную визуализацию; манипулирование и контролируемое позиционирование отдельных молекул с помощью сканирующих зондов; физику коррелированных электронов в молекулярных агрегатах. Использование молекул в качестве активных компонентов в электронных цепях является общепризнанной целью, и  $C_{60}$  служит прототипом молекулы



для таких применений. Хорошо известно, что проводимость через адсорбированные на поверхностях молекулы  $C_{60}$  к внешнему электроду сильно зависит от их ориентации на поверхности [201–203], участка поверхностной адсорбции [204] и их плотности [205]. Хотя геометрия молекулярной адсорбции может быть зафиксирована сильными ковалентными связями на некоторых подложках [206–208], свойства границ раздела на других поверхностях могут быть изменчивы [209–212], что повышает возможность контроля проводимости. Однако определение геометрии адсорбции и условий, необходимых для изменения свойств интерфейса является сложной и трудоемкой задачей. Первые исследования взаимодействия  $C_{60}$  с поверхностью Si(111)-(7×7) были проведены в работах Ванга и Ли [213, 214] с использованием СТМ. В экспериментах наблюдались отдельные молекулы фуллерена, «рассеянные» по поверхности. Тенденция к миграции молекул к краям ступеней отсутствовала, также не наблюдалось сосуществования плотно упакованных островков на атомных террасах. Такое поведение дало основание авторам работ говорить о наличии относительно сильного взаимодействия между молекулой фуллерена и поверхностью кремния. Позднее с помощью атомно-силового микроскопа, работающего в бесконтактной моде авторами [215] были получены аналогичные изображения распределения субмонослойных покрытий молекул  $C_{60}$  на реконструированной поверхности Si(111)-(7×7). Статистический анализ СТМ данных, полученных в работе Ванга [213], позволил предложить, что предпочтительный участок адсорбции для  $C_{60}$  на поверхности Si(111)-(7×7) (при субмонослойном покрытии) расположен в центре каждой треугольной половинки элементарной ячейки поверхности 7×7 (участок адсорбции, обозначенный буквой «М» на рис. 4.1). Этот участок окружен тремя атомами Si, но не имеет «rest» атома в своей центральной части. Авторы обнаружили предпочтительную адсорбцию молекул  $C_{60}$  (80%) на этом участке по сравнению с другими участками (например, участок «R» на рис. 4.1), которые имеют схожую локальную конфигурацию атомов, но с «rest» атомом в центре. В работе также было выдвинуто предположение о том, что молекулы  $C_{60}$  предпочитают половину элементарной ячейки 7×7 с дефектом упаковки (FHUC).

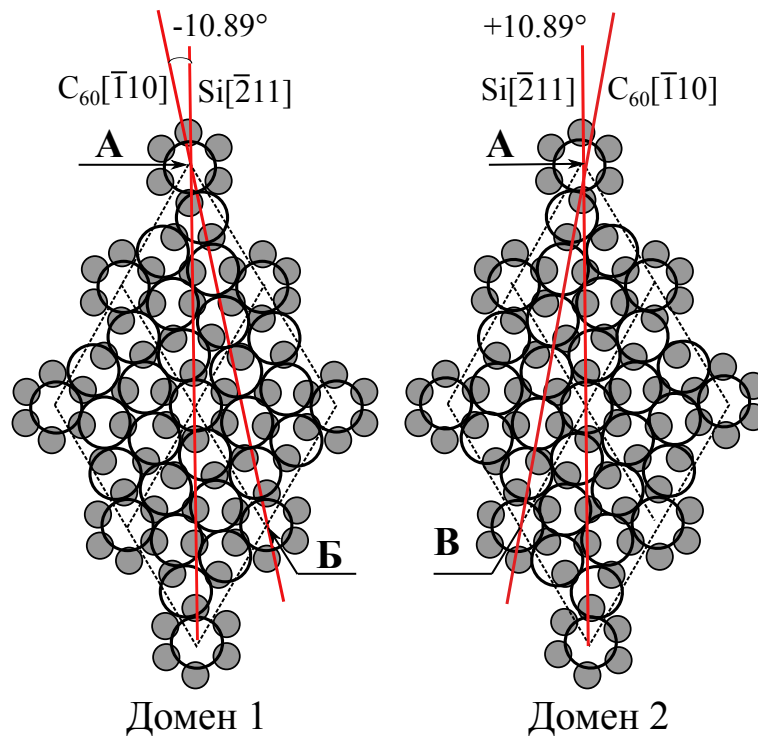
Авторы [216] установили в своей работе, что предпочтительный участок адсорбции меняется от участка «М» на рис. 4.1 до участка, расположенного между двумя ближайшими атомами, с увеличением степени



**Рис. 4.1.** Участки адсорбции (A; M; B; R; C) для молекул  $C_{60}$  на поверхности  $Si(111)-7 \times 7$ .

покрытия  $C_{60}$  до 1 монослоя. Эти участки адсорбции несколько похожи на участок «В» (рис. 4.1), но молекула  $C_{60}$  при этом расположена между угловым и центральным адатомами, а не между двумя центральными адатомами. Однако стоит отметить, что в более ранней работе [217] предпочтительный участок адсорбции даже при низких степенях покрытия (0.05 ML) был идентифицирован как участок, расположенный между двумя адатомами. Такое несоответствие может быть обусловлено трудностью точного определения предпочтительных участков адсорбции для крупных молекул адсорбата с использованием СТМ и/или чувствительностью участка адсорбции фуллера к деталям подготовки образцов. Более того, в работах Бахтизина и Хуанга [218, 219], согласно результатам работы, опубликованной Вангом [213], было установлено, что молекулы  $C_{60}$  адсорбируются преимущественно в FHC-половине элементарной ячейки  $7 \times 7$ . Авторы работы [219] также утверждают, что даже при комнатной температуре  $C_{60}$  «встроен» в поверхность  $Si(111)-(7 \times 7)$ . Хотя предложение о «внедрении» было выдвинуто на основе довольно нетрадиционной интерпретации СТМ данных, тем не менее, стоит отметить, что этот факт подтверждают и вычисления, выполненные с применением молекулярной динамики авторами работы [220]. В работе [216] авторы наблюдали упорядочение молекул  $C_{60}$ , имеющее место уже при степени покрытия поверхности  $Si(111)-(7 \times 7)$  величиной в один монослой, и объяснили механизм, который приводит к образованию этой упорядоченной структуры. Было выдвинуто предположение, что взаимодействие между адсорбатом и подложкой доминирует при низких степенях молекулярного покрытия, в то время как взаимодействие

адсорбат-адсорбат играет доминирующую роль в формировании упорядоченной структуры при почти монослойном покрытии. Такой механизм радикально отличается от предложенного в работе [221], где утверждается, что система  $C_{60}:\text{Si}(111)$  претерпевает переход беспорядок-порядок, в значительной степени обусловленный межслойными взаимодействиями в многослойных пленках. В работе Ху [221] сообщалось об успешном росте хорошо упорядоченной кристаллической пленки  $C_{60}$  на поверхности  $\text{Si}(111)-7 \times 7$ , СТМ-изображения которой показали, что кристаллические островки  $C_{60}$  ориентированы преимущественно в двух различных направлениях  $\langle \text{AB} \rangle$  и  $\langle \text{AB} \rangle$  ( $\pm 10.89^\circ$  относительно направления  $\text{Si}[\bar{2}11]$  (длинная диагональ элементарной ячейки поверхности  $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ )), независимо от высоты и размеров островков (рис. 4.2).



**Рис. 4.2.** Схема доменной структуры, обусловленной адсорбцией молекул  $C_{60}$  на поверхность  $\text{Si}(111)-7 \times 7$ . Опубликовано в [221].

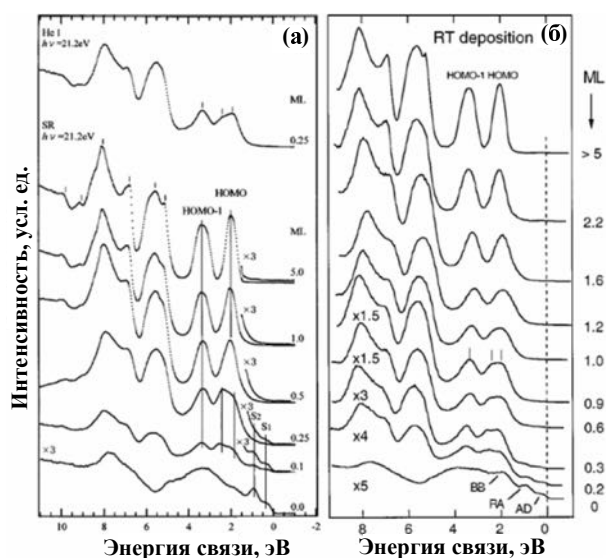
Замечая, что направление  $\text{Si}[\bar{2}11]$  составляет угол  $30^\circ$  относительно единичных векторов объемной структуры  $\text{Si}(111)$ , получим в обозначениях Вуда сверхрешетку  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R - 19.1^\circ$  [222]. Модель, предложенная в [221], основана на существовании довольно слабых связей между фуллереном и кремнием (взаимодействие Ван-дер-Ваальса). Несмотря на тот факт, что существование такого взаимодействия не нашло своего подтверждения в последующих работах, расположение молекул, предложенное в [216] для

упорядоченной монослойной фазы, было идентично расположению молекул, описанному в работе Ху [221]. Молекулы  $C_{60}$  при этом адсорбируются на двух участках: участке, расположенном между центральным и угловым адатомами, и на месте углового дефекта. Сильное взаимодействие в системе  $C_{60}$ -Si(111), очевидное из СТМ исследований отдельных молекул, субмонослоев и монослойных покрытий, было первоначально постулировано как механизм переноса заряда, обусловленного передачей электронов из частично заполненных поверхностных состояний адатома в самую низкую незаполненную молекулярная орбиталь (LUMO-в английской терминологии) адсорбированных молекул  $C_{60}$  [213]. В [213] впервые были получены экспериментальные данные, свидетельствующие о переносе заряда при адсорбции молекул фуллерена. Для молекул  $C_{60}$ , адсорбированных в угловых дефектах  $7 \times 7$ , соседние адатомы оказались отчетливо темнее, чем их аналоги в свободных от молекулы фуллерена областях поверхности. Этот эффект «потемнения» адатома возникает из-за уменьшения плотности заполненных электронных состояний адатомов, окружающих адсорбированную молекулу. Можно утверждать, что экспериментальные данные, полученные для переноса заряда Si(111)-(7×7)- $C_{60}$  в упомянутых выше СТМ исследованиях, в лучшем случае косвенны. Прямые доказательства переноса заряда были представлены в серии работ [223–225], в которых были рассмотрены результаты измерений спектроскопии характеристических потерь энергии электронов высокого разрешения (СХПЭЭВР) для молекул  $C_{60}$  на Si(111). Основная идея измерений была основана на предполагаемом сходстве процессов переноса заряда для кристаллов фуллерена (фуллеритов), легированных щелочным металлом и монослоев фуллеренов на металлических поверхностях [226–229]. При этом процессе происходит сдвиг по энергии для некоторых активных дипольных колебательных мод молекул  $C_{60}$ , адсорбированных на поверхности Si(111)-(7×7), по сравнению с их значениями для многослойных нелигированных фуллеритных пленок. Суто и др. [223] оценили перенос заряда для каждой молекулы фуллерена в адсорбированном монослое на Si(111)-(7×7) равным  $1 \pm 1$  электрон. Более поздние данные спектроскопии характеристических потерь энергии электронов высокого разрешения, полученные в той же группе были интерпретированы как доказательство переноса  $3 \pm 1$  электронов для субмонослойных ( $\sim 0.25$  ML) покрытий [224, 225]. Полученное значение сравнимо с наблюдаемым для молекулы  $K_3C_{60}$  и согласуется с величиной переноса

заряда, рассчитанной в [230]. Суто и др. [224] для объяснения своих результатов использовали модель переноса заряда в низшую незаполненную молекулярную орбиталь (LUMO) молекулы  $C_{60}$  из поверхностных состояний адатомов структуры  $Si(111)-(7 \times 7)$ , локализованных вблизи уровня Ферми. Однако, впоследствии, значение переноса заряда, равное  $3 \pm 1$  электронов было пересмотрено. На основе фотоэмиссионных измерений сначала в работе [231] оно было определено равным 0, а затем  $\sim 0.2$  электрона на молекулу [232] (для монослоя, отожженного при 670 К). Действительно, передача  $3 \pm 1$  электронов в LUMO орбиталь молекулы  $C_{60}$  должна приводить к существенной плотности состояний на уровне Ферми. Наиболее прямым методом диагностики этой плотности электронного состояния является фотоэлектронная спектроскопия, но только в 1998 году было опубликовано первое исследование фотоэмиссии из валентной зоны для 1 монослоя молекул  $C_{60}$  на поверхности  $Si(111)-(7 \times 7)$  [233]. Существенно, что для одного монослоя молекул  $C_{60}$  как на поверхности  $Si(111)-(7 \times 7)$ , так и на поверхности  $Si(100)-(2 \times 1)$  не наблюдалось значительной плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми, что указывает на то, что если перенос заряда в LUMO молекулы  $C_{60}$  играет какую-либо роль в процессе адсорбции, то, по-видимому, задействовано значительно меньше трех электронов на молекулу. Было сделано заключение о «незначительной» величине переносимого заряда. Отсутствие переноса заряда в системе  $C_{60}$ - $Si(111)-(7 \times 7)$ , о чем свидетельствует фотоэмиссия из валентной зоны, в значительной степени аннулирует интерпретацию данных СХПЭЭВР, описанных в [223–225]. Это несоответствие подробно обсуждалось Сакамото и др. в ряде тесно связанных публикаций [231, 232, 234, 235] и, как указано авторами работы [236], объясняется существенным искажением формы молекулы фуллерена, которое возникает из-за ковалентной связи. Искажение молекул на поверхности, отличающееся от искажения  $C_{60}$ , легированных щелочным металлом, означает, что прямое сопоставление энергетических сдвигов, получаемых в СХПЭЭВР-экспериментах, в лучшем случае проблематично. Также были проведены измерения методом электронной спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), направленные на изучение гораздо более высоких потерь энергии (вольт, а не милливольты) [237, 238]. Хотя в работе Лизуми [237] изначально использовалось сравнение спектров (СХПЭЭ) для  $K_3C_{60}$  и 1 ML  $C_{60}$ - $Si(111)$ , чтобы предложить передачу трех электронов в молекулу фуллерена, в работе [238] это предположение было

пересмотрено в пользу ковалентного взаимодействия. Интерпретация переноса заряда в системе  $C_{60}$ -Si(111) [223–225] была пересмотрена авторами ввиду отсутствия значительной плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми, что следует из анализа спектров фотоэмиссии [231, 233, 236]. Была выдвинута гипотеза, что, хотя  $C_{60}$  первоначально адсорбируется на поверхности Si(111)-(7×7) путем образования ковалентных связей, только небольшая фракция ( $\sim 25\%$ ) молекул в адсорбированном монослое фуллерена хемсорбируется [232, 239]. Остальные молекулы взаимодействуют со свободными оборванными связями Si(111) с помощью сил Ван-дер-Ваальса. Экспериментальное доказательство этого предположения в значительной степени связано с изменениями в спектрах валентной зоны (расщепление высшей заполненной молекулярной орбитали) и  $C_{1s}$ -спектрах возбуждения основного уровня как функции покрытия. Вместе с тем предположение о различной природе участков адсорбции молекул фуллерена не было детально обосновано с точки зрения фундаментальной физики и химии. Заявление о том, что только  $\sim 25\%$  монослоя молекул  $C_{60}$  образует ковалентные связи с поверхностью 7×, является весьма интригующим. Из модели, представленной в работе [221] и описывающей структуру  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R - 19.1^\circ$ , возникающую при адсорбции одного монослоя молекул  $C_{60}$  на поверхности Si(111)-(7×7) (рис. 4.2), следует, что меньше двух молекул на одну элементарную ячейку поверхности 7×7 оказываются при этом хемсорбированными. Почему только эти молекулы образуют ковалентные связи с нижележащими атомами кремния? Через несколько месяцев после публикации работы [231], авторы [236] детализировали результаты независимой серии экспериментов, которые, хотя в значительной степени описывали температурную зависимость адсорбции  $C_{60}$  на Si(111)-(7×7), также предоставили очень важные данные о характере взаимодействия при комнатной температуре. Примечательно, что вместо использования кварцевого резонатора для определения степени покрытия поверхности молекулами фуллерена, как это было в исследованиях [231, 232], в данном случае для калибровки источника испарения использовались измеренные в результате применения фотоэлектронной спектроскопии интенсивности сигнала от возбужденных основных уровней Si и C. Эта хорошо зарекомендовавшая себя процедура калибровки включала в себя формирование одного монослоя путем первоначального нанесения на поверхность толстой объемоподобной фуллереновой пленки с последующим ее отжигом при температуре  $\sim 300^\circ\text{C}$  для

удаления всех адсорбированных молекул, за исключением первого моно-слоя. После чего учитывалось отношение интенсивностей сигналов от возбужденных остовных уровней Si и C (или, согласно работе авторов [240], отношение Оже пиков для Si и C). Величина субмонослойного покрытия определялась путем сравнения отношения измеренных интенсивностей пиков при субмонослойном напылении с отношением, полученным в результате измерений над молекулярной пленкой толщиной в один монослой.



**Рис. 4.3.** Спектры валентных зон, измеренные с помощью фотонов с энергией 21.2 эВ, для различных степеней покрытия поверхности Si(111) молекулами C<sub>60</sub>. Покрытие (в ML) указано с правой стороны соответствующего спектра. (а) Спектры, полученные в [231]. Все спектры, кроме верхнего, были получены с использованием синхротронного излучения. Самый верхний спектр был получен с использованием газоразрядного источника на основе атомов He. (б) Спектры, полученные в [236].

Для представленной процедуры, очевидно, важны два факта:

(1) молекулы фуллерена не формируются в трехмерные островки до завершения роста первого монослоя,

(2) молекулы первого слоя не десорбируются во время отжига.

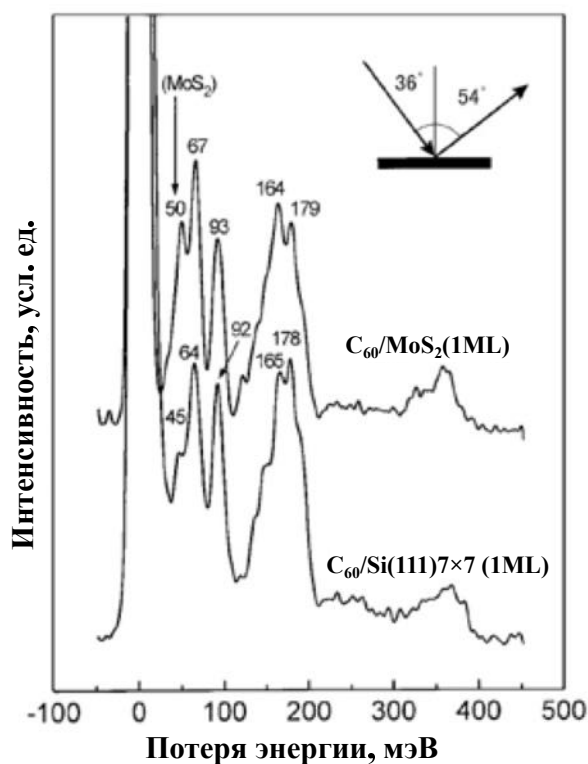
Отсутствие островков до завершения первого монослоя было подтверждено результатами многих СТМ исследований [213, 214, 241]. Таким образом, калибровка покрытия посредством сравнения отношения интенсивностей сигналов возбужденных остовных уровней или оже-пиков представляет собой надежный и прямолинейный метод точного определения количества адсорбированных молекул C<sub>60</sub>. На рис. 4.3 показаны спектры валентной зоны при различных степенях покрытия поверхности Si(111)-7×7 молекулами C<sub>60</sub>. Показаны два набора спектров (рис. 4.3(а) из [231] и рис. 4.3(б) из [236]), чтобы подчеркнуть наличие небольших различий между спек-

трами электронной фотоэмиссии для молекул  $C_{60}$  на поверхности Si(111)-(7×7), представленными различными группами. Также для сравнения на рис. 4.3 продемонстрированы спектры валентной зоны для толстой фуллеритной пленки (пять или более молекулярных слоев  $C_{60}$ ), измеренные с использованием фотонов с энергией 21.2 эВ. Сначала рассмотрим сходства между двумя наборами спектров, показанных на рис. 4.3. Для субмонослойных покрытий (например, 0.25 монослоя на рис. 4.3 (а) и 0.6 монослоя на рис. 4.3(б)) наблюдается четкое уширение особенности, связанной с высшей заполненной молекулярной орбиталью (НОМО), по сравнению с объемной пленкой фуллерита. Это уширение было интерпретировано в [231], как возникающие в результате образования ковалентной связи между молекулой  $C_{60}$  и поверхностью Si. Авторы [236], анализируя полученные спектры, заключили, что наблюдаемое дополнительное уширение можно объяснить введением дополнительной спектральной компоненты, «отщепленной» от НОМО, возникающей благодаря образованию связей Si-C. Спектр валентной зоны при монослойном покрытии поверхности молекулами  $C_{60}$ , показанный на рис. 4.3(а) [231], более сходен со спектром объемного фуллерита, чем спектр, представленный на рис. 4.3(б). В частности, «долина» между вершинами высших оккупированных молекулярных орбиталей (НОМО) и НОМО-1 существенно глубже, чем в спектрах, полученных другой группой (см. рис. 4.3(б)). Значительные расхождения между наборами спектров, показанных на рис. 4.3(а) и рис. 4.3(б), на первый взгляд лучше всего объясняются просто различиями в калибровке покрытия, как было предложено в работе [242]. Однако следует отметить, что авторы [231, 232] заявили, что микробаланс кварцевого резонатора, используемого для калибровки источника испарения  $C_{60}$ , был «перепроверен» посредством СТМ измерений [224]. Поэтому следует искать альтернативное объяснение, объясняющее несоответствия, отмеченные на рис. 4.3. Одна из возможностей может быть связана с незначительными различиями в температуре поверхности. Отжиг при температурах выше 300°C приводит к значительному увеличению числа связей Si-C, образованных молекулами фуллеренов, адсорбированных на поверхности Si(111) или Si(100). Меньшие, хотя и все еще наблюдаемые изменения наблюдаются и при температурах отжига ниже 300°C. Как обсуждалось в статье [243], описывающей быстрые РФЭС измерения с возбуждением основного уровня  $C_{1s}$  при нагреве образца  $C_{60}/Si(111)$ , кинетика процесса отжига достаточно сложна. Мак-



симальная температура, продолжительность нагрева и механизм нагрева являются важными факторами, определяющими количество ковалентных связей, образованных адсорбированными молекулами. Для решения вопроса о физическом механизме адсорбции  $C_{60}$  на  $Si(111)-(7 \times 7)$  авторами [244] было проведено исследование методами СТМ и ультрафиолетовой электронной спектроскопии (УФЭС) для изучения субмонослойных и монослойных покрытий. В этом исследовании СТМ и УФЭС были интегрированы в единую сверхвысоковакуумную систему. Это позволило свести к минимуму неточности в определении степени покрытия (чтобы определить степень покрытия поверхности молекулами  $C_{60}$  подсчитывалось количество молекул  $C_{60}$  в СТМ изображениях). Полученный авторами УФЭС спектр для покрытия  $0.9 \text{ ML}$  поразительно похож на тот, что показан на рис. 4.3(б), но существенно отличается от данных, представленных на рис. 4.3(а). Благодаря этому факту авторы исключают модели адсорбции молекул  $C_{60}$  на  $Si(111)-(7 \times 7)$ , которые включают в себя смешанные состояния физической адсорбции и химической адсорбции. Работа подчеркивает трудности точной оценки степени покрытия поверхности молекулами  $C_{60}$  на основе измерений с использованием кварцевого резонатора и интерпретации слабого сдвига спектральных компонент при возбуждении основного уровня методом РФЭС. Естественным расширением РФЭС при возбуждении основного уровня  $C 1s$  является изучение развитой тонкой структуры края поглощения рентгеновских лучей (NEXAFS), которое дает подробную информацию о плотности незаполненных электронных состояний и, таким образом, является важным дополнением к рентгеновским эмиссионным спектрам валентной зоны. NEXAFS исследования К-уровней углерода показали, что для молекул  $C_{60}$ , ковалентно связанных с поверхностью  $Si(111)-(7 \times 7)$ , наблюдается сдвиг LUMO пика на величину  $0.1 \text{ эВ}$  в сторону высокой энергии. Сдвиг в сторону низкой энергии можно было бы ожидать, если бы частичное занятие LUMO происходило из-за переноса заряда с поверхности, поэтому результаты NEXAFS указывают на отсутствие ионных связей, что подтверждается данными фотоэлектронной спектроскопии. Однако для модели адсорбции, предложенной Сакамото и др. [231] на основе данных фотоэлектронной спектроскопии, изменения в NEXAFS спектрах с изменением степени покрытия поверхности были интерпретированы в терминах состояний смешанной адсорбции [245]. В частности, при степени покрытия поверхности  $Si(111)-(7 \times 7)$  (и  $Si(100)-(2 \times 1)$ ) молекулами фуллерена  $C_{60}$

авторами был получен спектр NEXAFS, удивительно похожий на спектр объемной пленки фуллерита. Однако стоит отметить, что точные детали калибровки покрытия в работе не были указаны. Следовательно, опасения, связанные с измерением степени покрытия поверхности молекулами  $C_{60}$ , вероятно, также применимы к данным NEXAFS, представленным в [245].



**Рис. 4.4.** Сравнение спектров СХПЭЭВР для монослойного покрытия  $C_{60}$  на  $Si(111)-(7 \times 7)$  и  $MoS_2$ . После Фуджикава и др. [246].

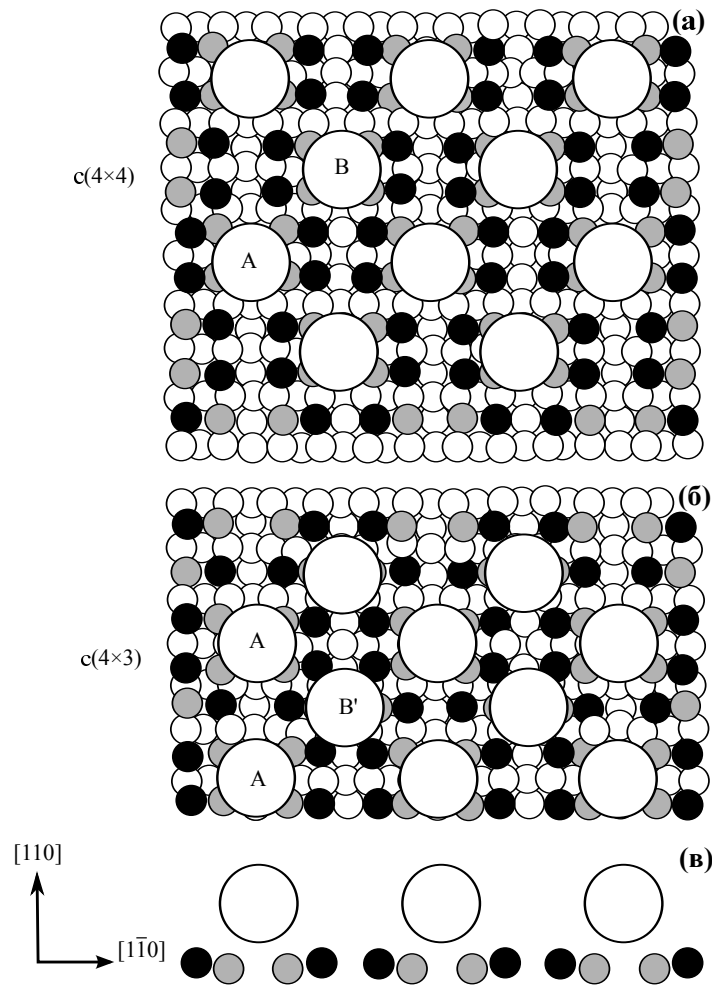
Хотя неточности в калибровке степени покрытия обеспечивают возможность согласования измерений методом фотоэлектронной спектроскопии монослойной пленки  $C_{60}$  на поверхности  $Si(111)-(7 \times 7)$  различными группами и дают объяснения кажущегося наблюдения смешанных состояний адсорбции на  $Si(111)-(7 \times 7)$ , следует подчеркнуть, что измерения СХПЭЭВР, выполненные Фуджикавой в работе [246], были также интерпретированы как свидетельства относительно слабых связей  $C_{60}-Si$  в монослое  $C_{60}$  на  $Si(111)-(7 \times 7)$ . Авторы сравнивали полученный для монослоя  $C_{60}$  на  $Si(111)-(7 \times 7)$  спектр СХПЭЭВР со спектром СХПЭЭВР для монослойного покрытия  $C_{60}$  на  $MoS_2$  (рис. 4.4). Они утверждали, что существует переход в адсорбционном состоянии  $C_{60}$  при увеличении степени покрытия от субмонослоя до одного монослоя. Определенные отличия

для приоритетных участков адсорбции в зависимости от степени покрытия (например, [216]), авторы [246] связали со значительным ослаблением связей фуллерен-кремний. Следует отметить, что выводы авторов были сделаны до предложения Сакамото и др. [231, 232], относящегося к смешанной физсорбции-хемосорбции для монослойного покрытия  $C_{60}$  на поверхности  $Si(111)-(7 \times 7)$ . Авторы [247] в своем теоретическом исследовании рассмотрели вопрос о переносе заряда между молекулой и подложкой. Было обнаружено, что перенос заряда определяется значением около 1 электрона для каждой из описанных в работе конфигураций молекулы  $C_{60}$ . Однако авторы предполагают, что заряд распределен не равномерно по молекуле, а связан с теми атомами молекулы, которые расположены в непосредственной близости к поверхности  $Si(111)$ . Этот факт представляет собой предположение совершенно другого процесса переноса заряда по сравнению с заполнением LUMO, которое было предложено в большинстве ранних работ для адсорбции  $C_{60}$  на  $Si(111)-(7 \times 7)$  в работах Сакурая, Ванга и других авторов [213, 216, 217, 241]. Похожий вывод был сделан авторами в [248] в целях согласования полученных ими СТМ данных и вычислений с использованием теории функционала плотности (DFT) в приближении локальной плотности (LDA) с данными, полученными с использованием фотоэлектронной спектроскопии [231, 236]. Тип механизма переноса заряда, предложенный в [247, 248], позволяет объяснить снижение высоты, наблюдаемое в СТМ-изображениях атомов Si, расположенных вблизи адсорбированных молекул  $C_{60}$ . В работе [249] представлен набор СТМ-изображений с высоким пространственным разрешением (полученных при температуре 78 К с изменением напряжения смещения) молекулы  $C_{60}$ , адсорбированной на участке «А» ( $7 \times 7$ ) (рис. 4.1). Авторы сравнили полученные ими экспериментальные СТМ-изображения с теоретическим расчетом, который объединил моделирование электронной структуры системы  $C_{60}-Si(111)-(7 \times 7)$  на основе LDA с подходом к определению туннельного тока, развитым в [250]. Было обнаружено, что СТМ-изображения, полученные при положительном напряжении смещения, сильно зависели от ориентации молекулы  $C_{60}$ , и были довольно нечувствительны к участку адсорбции в элементарной ячейке поверхности ( $7 \times 7$ ). Стоит также отметить, что расчет, выполненный в работе Хоу [249], показал, что молекулы  $C_{60}$  связаны с поверхностью  $Si(111)-(7 \times 7)$  ковалентными связями с небольшой добавкой ионных связей [249]. (Точное количество степени ион-

ной связи в работе не указано). Кроме того, авторы обнаружили, что при положительном значении напряжения смещения вклад в туннельный ток преимущественно обусловлен молекулами фуллерена. При отрицательном значении напряжения смещения вклад в туннельный ток дают двойные связи молекулы  $C_{60}$  и связи Si-C. В своих комментариях [251] к работе [249] авторы указали, что в проведенных ими аналогичных СТМ исследованиях, включающих визуализацию молекулярных орбиталей  $C_{60}$  на Si(111)-(7×7), они не наблюдали сильную зависимость СТМ изображений от напряжения смещения. Отметив, что рассчитанные локальные плотности электронных состояний (LDOS) для высшей занятой молекулярной орбитали  $C_{60}$  (НОМО) хорошо согласуются с СТМ-изображениями, полученными как при положительных, так и при отрицательных значениях напряжения смещения, они заключают, что СТМ изображения не зависят от напряжения смещения. В статье [252] авторы сосредоточились на геометрической и электронной структуре молекул  $C_{60}$ , адсорбированных на «М»-участке в пределах элементарной ячейки поверхности 7×7 (рис. 4.1). Используя в своей работе вычисления на основе теории функционала плотности (DFT) в приближении локальной плотности (LDA), они оценили относительную стабильность различных конфигураций молекул  $C_{60}$  на адсорбционном участке «М», установив, что наиболее устойчива конфигурация молекулы, когда СС-связь, разделяющая пентагональное и гексагональное кольца молекулы  $C_{60}$ , направлена вниз к поверхности. В начале 2010 года было опубликовано важное и всестороннее исследование адсорбции  $C_{60}$  на поверхности Si(111)-(7×7) с помощью вычислений, основанных на теории функционала плотности и молекулярной динамики в приближении сильной связи [253]. Авторы обнаружили, что угловой дефект поверхности 7×7 является наиболее стабильным участком адсорбции для молекул  $C_{60}$ . Участки адсорбции, расположенные непосредственно над «rest» атомом в УНУС-половине элементарной ячейки, являются следующими приоритетными участками адсорбции. Также было отмечено, что возникновение сильной ковалентной связи или преимущественно ионного взаимодействия обусловлено пространственной конфигурацией молекулы фуллерена при контакте с поверхностью. Удивительным результатом их работы было наблюдение, следующее из результатов молекулярной динамики, что поверхность Si(111)-(7×7) является достаточно «мягкой», так что тепловое движение оборванных связей достаточно для выбора наиболее подходящей

конфигурации связи для адсорбированной молекулы  $C_{60}$ . При ДМЭ исследовании монослойного покрытия молекул  $C_{60}$  на поверхности  $Si(111)-(7 \times 7)$  в работе [242] было обнаружено исчезновение в дифракционной картине рефлексов дробного порядка, ответственных за формирование структуры  $(7 \times 7)$ . При этом наблюдалась дифракционная картина, соответствующая структуре  $(1 \times 1)$  с высокой интенсивностью фона вследствие неупругого рассеяния. Наблюдение  $(1 \times 1)$  ДМЭ-картины не обязательно означает, что слой кремния под слоем молекул  $C_{60}$  принял конфигурацию  $(111)$  объемного кристалла с межатомным расстоянием между плоскостями, равным  $3.84 \text{ \AA}$ . Если адсорбция  $C_{60}$  индуцирует небольшие смещения в положениях атомов и «rest» атомов, как это предсказывается теоретическими расчетами [247] и измерениями рентгеновской дифракции [254], то вполне вероятно, что хотя структура  $(7 \times 7)$  во многом сохраняется, общий трансляционный порядок будет потерян. В этом случае будет наблюдаться ДМЭ-картина  $(1 \times 1)$  с высокой интенсивностью фона за счет неупругого рассеяния, возникающего от относительно неупорядоченного слоя Si, связанного с молекулами  $C_{60}$ . О небольшом изменении в поверхностной структуре  $(7 \times 7)$  после осаждения монослойного покрытия молекул  $C_{60}$  при комнатной температуре также сообщалось в работе [232]. В работе [254] авторы сделали однозначное заявление о том, что адсорбция молекул  $C_{60}$  не изменяет первоначальную поверхностную структуру, что было позднее подтверждено в [244]. Первая работа по изучению системы  $C_{60} - (2 \times 1) - Si(100)$  относится к 1991 году [255]. Путем варьирования начальной энергии электрона в широком энергетическом интервале, начиная с далекого инфракрасного и заканчивая вакуумным ультрафиолетовым излучением, с помощью метода спектроскопии характеристических потерь энергии электронов высокого разрешения был изучен спектр молекулы  $C_{60}$ , адсорбированной на поверхность  $(2 \times 1) - Si(100)$ . Были выявлены новые молекулярные возбуждения, включая низшее электронное возбуждение при 1.5 эВ и коллективные возбуждения при 6.3 эВ и 28 эВ, подобные возбуждениям на графите (6.3 эВ для  $\pi$ -электронов ( $\pi$ -плазмонов)) и около 28 эВ для полностью заполненной валентной оболочки ( $\sigma$ -плазмоны). Но стоит отметить, что проведенное исследование было сфокусировано на относительно толстых пленках фуллерена (6 монослоев), и информация, полученная авторами работы, с высокой степенью точности может соответствовать кристаллу фуллерита  $C_{60}$ . В работе [256] с использованием термопрограммируемой десорбции и

Оже-спектроскопии было впервые продемонстрировано, что молекула  $C_{60}$  скорее распадается, чем десорбируется с поверхности  $Si(100) - (2 \times 1)$ , что указывает на сильное взаимодействие в системе  $C_{60} - (2 \times 1) - Si(100)$ . При субмонослойных покрытиях наиболее предпочтительным участком адсорбции молекулы  $C_{60}$  на поверхность  $Si(100) - (2 \times 1)$  является участок между четырьмя димерами [257]. Как показано на рис. 4.5, молекула  $C_{60}$  расположена в желобе между двумя рядами димеров в центральной точке блока, состоящего из четырех димеров.



**Рис. 4.5.** Структурная модель адсорбции  $C_{60}$  на поверхности  $Si(100)-(2 \times 1)$ . Сплошные и заштрихованные кружочки изображают асимметричные димеры  $Si$ , причем сплошные кружочки - это атомы  $Si$ , находящиеся в верхнем положении. На начальной стадии адсорбции молекулы  $C_{60}$  занимают участки А, В и В', а при монослойном покрытии они образуют локальные структуры (а)  $c(4 \times 4)$  (б)  $c(4 \times 3)$ ; (в) Вид сбоку. Опубликовано в [257].

При степени покрытия поверхности, равным одному монослою  $C_{60}$ , образуются две фуллереносодержащие структуры  $c(4 \times 4)$  и  $c(4 \times 3)$ . Также авторами [257] был обнаружен внутримолекулярный контраст в полученных СТМ изображениях системы  $C_{60} - (2 \times 1) - Si(100)$ , который

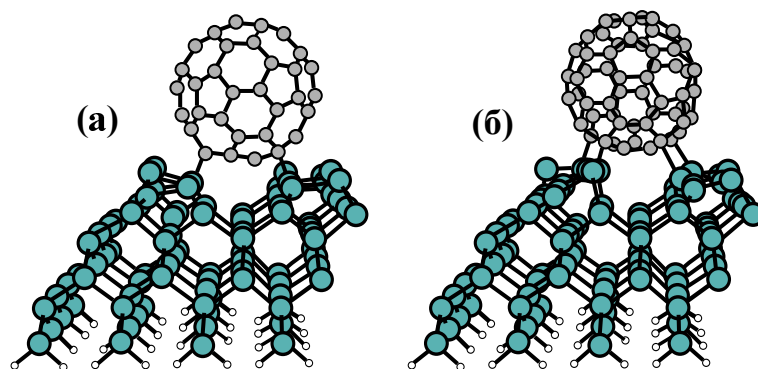
состоит из параллельных полос, вытянутых поперек каждой адсорбированной молекулы. Наблюдается удивительное сходство между изображениями, демонстрирующими внутримолекулярный контраст, полученными в [257], и результатами исследования адсорбции  $C_{60}$  на Si(111) [249,258], в которых также наблюдался внутримолекулярный контраст для молекулы  $C_{60}$ . Это наблюдение подтверждает правоту авторов [249], которые утверждают, что природа участка адсорбции не оказывает сильного влияния на процесс формирования СТМ изображения молекулы. Однако следует заметить, что в работе [213] (и в работах других исследовательских групп) изображения, показывающие внутримолекулярный контраст  $C_{60}$ , были получены при отрицательном напряжении смещения на образце, что ведет к эффективной свертке поверхностных состояний кремния и молекулярных орбиталей фуллерена в области заполненных состояний. Сходство во внутримолекулярном контрасте СТМ изображений систем  $C_{60} - Si(111) - (7 \times 7)$  и  $C_{60} - Si(100) - (2 \times 1)$  позволяет предположить схожее взаимодействие между молекулой и подложкой в обоих случаях. Следуя истории исследования системы  $C_{60} - Si(111) - (7 \times 7)$ , для системы  $C_{60} - Si(100) - (2 \times 1)$  был предложен механизм взаимодействия, определяемый переносом заряда между подложкой и низшей незаполненной молекулярной орбиталью (LUMO)  $C_{60}$ . Данные сканирующей туннельной микроскопии работы [259] подтверждают наличие ненулевого значения плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми. Авторы нашли маленький перенос заряда, равный 0.1-0.3 e от Si к  $C_{60}$  и установили металлический характер проводимости. Этот экспериментальный результат был подтвержден теоретическими вычислениями [260], где предполагался перенос заряда от димеров поверхности кремния к каждой молекуле  $C_{60}$  в количестве четырех электронов. В работе [261] было исследовано поведение молекулы  $C_{60}$  на поверхностях  $Si(100) - (2 \times 1)$  и  $H - Si(100) - (2 \times 1)$ . Было обнаружено, что молекулы фуллерена физсорбируются на гидрированной поверхности кремния и хемсорбируются на чистой поверхности  $Si(100) - (2 \times 1)$ . Там же приведены теоретические оценки переноса заряда от  $Si(100) - (2 \times 1)$  к  $C_{60}$ . Эти данные сильно отличаются и составляют 4e в работе [260], 2.44e - в работе [262] и 0.66e в [263]. В работе [264] была предложена абсолютно другая модель связи фуллерена  $C_{60}$  с подложкой Si(100). По мнению авторов молекула  $C_{60}$  физсорбируется на Si(100) при комнатной температуре. Свой вывод они аргументировали отсутствием электронных

состояний в пределах объемной запрещенной зоны, которые присутствуют на поверхности  $Si(111) - (7 \times 7)$ . Механизм возникновения физической адсорбции молекулы авторы объяснили взаимодействием дипольных моментов фуллерена и димеров кремния. Энергия этого взаимодействия является величиной того же порядка, что и энергия связи  $C_{60} - C_{60}$  ( $\sim 0.27$  эВ) в кристалле фуллерита. Авторами также было выдвинуто предположение, что при достижении температуры  $600^\circ C$  характер связи молекула - подложка меняется: физическая адсорбция сменяется на химическую благодаря формированию ковалентной связи Si-C. Интересная модель упорядочения фуллеренов в системе  $C_{60} - Si(100) - (2 \times 1)$  была предложена в работе [265]. Модель также подразумевает физическую адсорбцию в системе, то есть слабое взаимодействие между подложкой и адсорбированной молекулой. Опорной точкой для создания модели послужило допущение спаривания молекул  $C_{60} - C_{60}$  на поверхности  $Si(100) - (2 \times 1)$ . Механизм спаривания для индивидуальных молекулярных пар описывается с помощью потенциала, предложенного в [266]. Однако данные двух упомянутых работ, рассматривающих в качестве возможного механизм физической адсорбции, поставлены под большое сомнение измерениями с использованием СТМ при изучении ансамбля кластеров  $C_{60}$  на поверхности  $Si(100) - (2 \times 1)$  и работами по фотоэмиссии. Очевидное доказательство хемосорбции молекулы фуллерена было получено с помощью электронной микроскопии. Детальное и важное исследование процесса адсорбции  $C_{60}$  на  $Si(100) - (2 \times 1)$  с применением методов электронной Оже спектроскопии и спектроскопии высокого разрешения характеристических потерь энергии электронами выявило, что взаимодействие фуллерен - Si(100) является слабой хемосорбцией [267]. В экспериментах наблюдалось уширение пиков потерь энергии электронов, связанное с НОМО-LUMO переходом для молекулы  $C_{60}$  адсорбированной на подложке Si(100) в сравнении с адсорбцией на окисленной Si(100) подложке ( $C_{60}$  физсорбируется на окисленной Si(100) подложке [268]). В [267] также было указано, что Оже-измерения, проведенные Хамза в работе [256], демонстрируют наличие C-Si связи, и таким образом, можно говорить о хемосорбции молекулы фуллерена. Авторы [261] при исследовании  $C_{60} - Si(100) - (2 \times 1)$  методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии обнаружили наличие нового пика в спектре между НОМО и НОМО-1 орбиталями, обусловленного образованием связи Si-C. Общей особенностью всех исследований системы  $C_{60} - Si(100) - (2 \times 1)$  с помощью ульт-



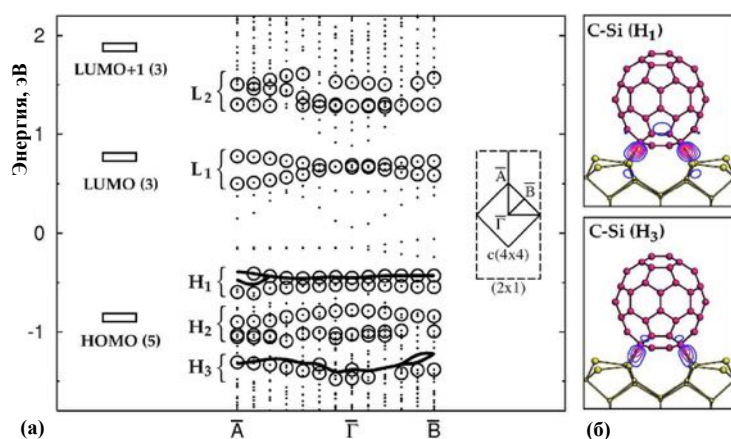
трафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии [232, 233, 236, 261, 269, 270] является отсутствие плотности электронных состояний на уровне Ферми. Изменения в спектрах ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии, вызванные присутствием  $C_{60}$ , лучше всего объяснимы с помощью механизма адсорбции, учитывающего образование ковалентной связи Si-C и незначительный перенос заряда от подложки к LUMO орбитали  $C_{60}$ . Важно отметить существенную разницу между делокализованным переносом заряда от Si(100)-(2×1) к LUMO орбитали фуллерена и локализованным зарядовым состоянием, возникающим вследствие гибридизации энергетических орбиталей кремния и углерода. В работе [270] представлены результаты фотоэмиссионных измерений молекул  $C_{60}$ , адсорбированных на чистую поверхность Si(100)-(2 × 1) при комнатной температуре. Появление дополнительных компонент в областях спектра, отвечающих за 2p и C 1s орбитали, авторы связывают с возникновением связи Si –  $C_{60}$ , преимущественно ковалентного и частично ионного характера. Сдвиг компонент в полученном Si 2p спектре авторы объясняют в терминах переноса заряда в количестве  $\sim 0.1e$  на Si-C связь, что находится в хорошем согласии с теоретическими предсказаниями [271]. Сдвиг компоненты в C 1s спектре объясняется преимущественно ковалентным взаимодействием и незначительным переносом заряда к атомам углерода, задействованным в образовании  $C_{60}$  – Si(100) связи. Вычисления с использованием метода функционала плотности (DFT) для системы  $C_{60}$  – Si(100) – (2 × 1) позволяют утверждать, что взаимодействие между кремнием и фуллереном включает в себя обрыв двойных углеродных связей, образование новых Si-C связей и сохранение замкнутой электронной оболочки для молекулы  $C_{60}$  (отсутствие оборванных связей) [271, 272]. В упомянутых работах было показано, что наиболее стабильным участком адсорбции является участок, окруженный четырьмя ближайшими димерами и расположенный между двумя димерными рядами. Участок, окруженный двумя ближайшими димерами и расположенный между двумя димерными рядами, является энергетически менее выгодным. В дополнение можно заметить, что наиболее стабильными участками для адсорбции фуллерена являются те, которые требуют минимальной перегруппировки химических связей внутри молекулы. Приведенные исследования были выполнены в рамках приближения локальной плотности (LDA - в англоязычной литературе). Общеизвестно, что вычисления, выполненные по указанной методике дают завышенную

оценку энергии связи. В работах [273, 274] было проведено детальное исследование адсорбции  $C_{60}$  на  $Si(100)$  с использованием метода аппроксимации обобщенного градиента (GGA-в англоязычной литературе). Расчеты показали, что молекулы фуллерена имеют тенденцию адсорбироваться на участке «В» (рис. 4.5). Но при этом ориентация молекулы немного отлична от той, которую дают DFT LDA вычисления (рис. 4.6).



**Рис. 4.6.** (а) Структурная модель адсорбции  $C_{60}$  на поверхности  $Si(100)-(2 \times 1)$ , выполненная при помощи GGA DFT вычислений. (б) Структурная модель адсорбции  $C_{60}$  на поверхности  $Si(100)-(2 \times 1)$ , выполненная при помощи LDA DFT вычислений. Опубликовано в [273].

Авторы работы [275] использовали DFT LDA вычисления для изучения геометрической и электронной  $c(4 \times 4)$  структуры, образованной адсорбцией молекул  $C_{60}$  на поверхности  $Si(100)$ . Было обнаружено, что молекула фуллерена образует ковалентную связь с подложкой и имеет зонную структуру, свойственную полупроводниковым соединениям.



**Рис. 4.7.** (а) Зонная структура локальной фазы  $c(4 \times 4)$ , образованной адсорбцией молекул  $C_{60}$  на  $Si(100)-(2 \times 1)$  поверхности. Открытые кружки показывают состояния, определяемые присутствием молекул  $C_{60}$ . Точками изображена запрещенная область между HOMO и LUMO орбиталями, индуцированная оборванными связями не участвующих в механизме адсорбции димеров  $Si(100)$ . (б) Диаграмма зарядовой плотности для  $H_1$  и  $H_2$  уровней. Опубликовано в [275].

Как показано на рис. 4.7, НОМО орбиталь молекулы  $C_{60}$  расщепляется на три энергетических состояния  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$ . Орбитали LUMO и LUMO+1 также сильно видоизменены в сравнении с изолированной молекулой фуллера. Наиболее стабильная конфигурация связи наблюдалась, когда молекула  $C_{60}$  расположена непосредственно над димерным рядом. По мнению авторов, участок, окруженный двумя ближайшими димерами и расположенный между двумя димерными рядами является предпочтительным участком адсорбции только при комнатной температуре, вследствие кинетических ограничений. Это утверждение хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями, когда молекула  $C_{60}$ , будучи адсорбированной между рядами димеров, изменяет свое положение (становится адсорбированной над димерным рядом) при повышении температуры подложки. Резюмируя вышеперечисленное, было сформулировано два ключевых предложения: первое предполагает, что все молекулы фуллера в адсорбированном монослое хемосорбируются [233, 236, 242], второе – что большинство молекул в монослое физосорбируются или довольно слабо связаны [231, 232, 246]. К сожалению, две противоположные точки зрения – это не просто вопрос интерпретации данных: экспериментальные измерения для номинально идентичных систем существенно различаются для научных групп, утверждающих о сосуществовании смешанных состояний адсорбции при комнатной температуре, и тех, которые говорят о полной хемосорбции молекул  $C_{60}$  на поверхности. Было высказано предположение [242], что эти расхождения в экспериментальных данных в значительной степени обусловлены неправильной калибровкой покрытия. Однако вопрос о том, существует ли переход в адсорбционном состоянии  $C_{60}$ , сопровождающий изменение предпочтительных участков адсорбции при увеличении степени покрытия поверхности молекулами  $C_{60}$  от субмонослоя до одного монослоя остается открытым. Также требуется дальнейшая работа для определения степени «модификации» связи. Вторая нерешенная проблема связана с переносом заряда между поверхностью Si(111)-(7×7) и адсорбированными молекулами  $C_{60}$ , предсказанными теоретическими расчетами [247]. Различные исследования фотоэмиссии из валентной зоны [231, 233, 236] убедительно показали, что существует минимальное (если вообще существует) заполнение электронами низшей незаполненной молекулярной орбитали молекулы  $C_{60}$  на поверхности Si(111). Теоретическое предсказание переноса заряда в молекулу через гибридизацию с поверх-

ностными состояниями кремния остается не подтвержденным экспериментально.

Для понимания механизмов роста пленок фуллеренов и их потенциальных применений [257, 276–287] был изучен рост молекулярных пленок  $C_{60}$  на подложках различного вида. Было установлено, что качество и структура  $C_{60}$  пленки зависят от структуры подложки и взаимодействия между подложкой и  $C_{60}$ . Рост и структура пленок  $C_{60}$  на поверхностях Au(111), Ag(111) были широко изучены в работах [204, 210, 241, 288–292]. Ранние исследования с использованием сканирующей туннельной микроскопии при комнатной температуре на Au(111) позволили получить изображения хорошо упорядоченных плотноупакованных решеток молекул  $C_{60}$ , имеющих расстояние между слоями близкое к пространственному расстоянию в объемном кристалле  $C_{60}$ , но имеющие домены с различной структурой и ориентацией при субмонослойных покрытиях [210, 241, 288, 290, 291]. Дифракция медленных электронов (ДМЭ) [293], поверхностная дифракция рентгеновских лучей [294] и СТМ [204, 289, 292] измерения показали, что гексагональные компактные структуры на Au(111) имеют по существу три разные сверхрешетки,  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ ,  $(7 \times 7)R0^\circ$  и  $(\sqrt{589} \times \sqrt{589})R14.5^\circ$ , которые содержат 1, 4 и 49 молекул на элементарную ячейку соответственно. Отжиг поверхности после осаждения приводит к росту доменов, имеющих решетки, ориентированные под углом  $30^\circ$ , за счет исчезновения других ориентаций. Было подтверждено, что эти домены соответствуют соразмерной  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  структуре [241, 289] и был сделан вывод о существовании стабильной структуры монослоя. Авторы работы [295] использовали сканирующую туннельную микроскопию, дифракцию медленных электронов и теорию функционала плотности, для выяснения особенностей структуры и термодинамических характеристик фазы  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ , возникающей при адсорбции молекул  $C_{60}$  на поверхности Ag(111). Структурный анализ идентифицировал два типа молекул:

- (1) адсорбированных на местах вакансий с гексагональной гранью молекул  $C_{60}$ , обращенной вниз и
- (2) адсорбированных на верхнем поверхностном слое с обращенной вниз С-С связью.

Молекулы перемещаются между двумя состояниями с зависимой от температуры скоростью. Молекулы  $C_{60}$  на поверхностях Au(111) и Ag(111) по всей видимости испытывают притяжение друг к другу, поскольку изо-

лированные молекулы  $C_{60}$  никогда не наблюдаются на Au(111) и Ag(111) при комнатной температуре [289]; молекулы образуют плотно упакованные цепи на ступеньках и плотно упакованные слои на террасах даже при самых низких степенях покрытия. Кроме того, известно, что для объемного кристалла фуллерита существуют предпочтительные определенные ориентации соседних молекул [296]. Хорошие кристаллические пленки  $C_{60}$  были получены на слоистых подложках, включая  $MoS_2$  [276], GeS [277], Sb [278] и слюду [279, 280]. Взаимодействие между этими слоистыми материалами и  $C_{60}$  в основном определялось силами Ван-дер-Ваальса. Поэтому осажденные  $C_{60}$  молекулы могли легко диффундировать на поверхностях подложки, образуя (111) ориентированные кристаллические зерна. Успешная реализация роста хорошо упорядоченной молекулярной пленки фуллерена  $C_{60}$ , обладающей симметрией шестого порядка, толщиной до 100 нм на поверхности кристалла  $MoS_2$ , полученной методом скола, была осуществлена даже несмотря на большое несоответствие параметров элементарных ячеек для кристаллов  $C_{60}$  и  $MoS_2$ . Эпитаксиальный рост тонких пленок  $C_{60}$ , сублимированных на подложки GeS(001) в условиях сверхвысокого вакуума, исследовался [277] в диапазоне покрытия величиной в 0.7–11 монослоев методом сканирующей силовой микроскопии на воздухе. Было установлено, что процесс роста в основном происходит послойно, когда температура подложки находится в узком температурном интервале от 180 до 200° С. Даже небольшие изменения температуры были способны нарушить наблюдаемый послойный рост. При температуре подложки выше 200° С второй и последующие слои становились нестабильными. Более низкие температуры подложки способствовали образованию двух типов островков треугольной формы, возникающих из-за различной укладки молекул, начиная со второго слоя. Островки треугольной формы, принадлежащие к одному и тому же типу, имели тенденцию к объединению, тогда как островки разных типов разделены между собой. При температурах подложки, близких к 180° С, во время испарения образуются разветвленные островки из-за ограниченной подвижности молекул  $C_{60}$  при этой температуре. Кроме того, режим роста меняется на не идеальный послойный рост, когда второй и даже более высокие слои начинают расти до того, как первый слой завершен. Такое поведение авторы объясняют двумерным диффузионно-ограниченным механизмом роста. Уменьшение температуры подложки значительно ниже 180° С приводило к существованию

пленок без дальнего порядка. Тонкие монокристаллические пленки, соответствующие ориентации (111) объемного кристалла  $C_{60}$  были выращены на эпитаксиальных слоях монокристаллической сурьмы [278]. Эпитаксиальный рост  $C_{60}/Sb$  был подтвержден результатами измерений с помощью дифракции медленных электронов. Дифракция рентгеновских лучей показала, что пленка  $C_{60}$  полностью (111) ориентирована и имеет высокое качество с острыми пиками Брэгга и узким мозаичным разбросом. Пленки  $Sb$  были выращены на  $GaSb$  ввиду хорошего согласования параметров элементарных ячеек. В работе [279] сообщается о росте тонких пленок (25-2500 Å) молекул  $C_{60}$  на поверхностях  $NaCl(001)$  и слюды при различных температурах с помощью резистивного испарения. Для оценки степени кристалличности, ориентационного упорядочения и природы дефектов, присутствующих в этих гранецентрированных кубических пленках использовался метод электронной микроскопии высокого разрешения. Для  $NaCl$  оптимальные условия показали рост поликристаллических пленок с тенденцией к ориентации (110), тогда как для слюды были получены (111) ориентированные монокристаллические пленки. Авторы [285] вырастили монокристаллические пленки  $C_{60}$  на подложках  $GaAs$ . Было обнаружено, что условия роста, в частности температура подложки, оказывают сильное влияние на ориентированный рост пленок  $C_{60}$ . Ориентированный рост был возможен только в узком диапазоне температур подложки, более высокая или более низкая температура приводила к неупорядоченной ориентации. Кроме того, в работе указано, что согласование решеток оказывало небольшое влияние на ориентированный рост, и полученный результат объясним слабым взаимодействием между подложкой  $GaAs$  и  $C_{60}$ . Авторы [286, 287] продемонстрировали, что взаимодействие между поверхностью  $NaCl$  и  $C_{60}$  очень слабое, однако в ходе экспериментов получают поликристаллические пленки  $C_{60}$  [279, 283]. В связи с вышесказанным необходимы дальнейшие исследования для понимания механизмов роста пленок  $C_{60}$ . Более того, вопрос приготовления высококачественных пленок  $C_{60}$  на обычных подложках, таких как  $Si$  и стекло, представляет общий интерес для исследователей, потому что для будущих практических применений качество и кристалличность пленок будут являться решающим фактором.

## § 4.2. Эпитаксиальный рост тонких пленок молекул фуллеренов $C_{60}$ на поверхности $Vi(0001)/Si(111)$

### 4.2.1. Условия эксперимента

Кристаллографическое упорядочение пленки фуллеренов обычно определяется балансом двух взаимодействий: межмолекулярным взаимодействием и взаимодействием между молекулой  $C_{60}$  и подложкой. Обычно взаимодействие между поверхностью полупроводника и адсорбированной молекулой фуллерена довольно сильное из-за высокой концентрации оборванных связей на поверхности и может оказывать существенное влияние на рост и морфологию пленок  $C_{60}$ , имеющих строение фуллерита со связями Ван-дер-Ваальса между составляющими его молекулами. В случае использования металлических подложек электронное взаимодействие приводит к взаимодействию состояний подложки с LUMO-орбиталями, сильно влияя на электронную структуру монослоя  $C_{60}$  [297]. Ранее было показано [298, 299], что выбор полуметаллических, химически инертных, хорошо упорядоченных пленок  $Vi$  на  $Si(111)-7\times 7$  позволяет использовать их в качестве шаблонов для роста пентацена ( $Pn$ ), где слабое взаимодействие между поверхностью  $Vi(0001)$  и молекулами пентацена приводит к образованию высококристаллических молекулярных пленок. Поэтому выбор интерфейса  $Vi(0001)/Si(111)$  для роста высококристаллических эпитаксиальных пленок  $C_{60}$  выглядит обоснованным. Все эксперименты проводились в двух отдельных сверхвысоковакуумных установках, одна из которых содержала низкоэнергетический электронный микроскоп (LEEM), а вторая – сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) [300]. Базовое давление в обеих системах составляло  $1\times 10^{-10}$  Торр. Условия подготовки образца были одинаковыми для обеих систем: чистая поверхность  $Si(111)-7\times 7$  (легированная фосфором пластина с проводимостью n-типа; 1.6 Ом·см) была получена путем отжига образца при  $1200^\circ C$  методом нескольких вспышек с последующим медленным охлаждением.  $Vi$  осаждался из вольфрамового тигеля, покрытого оксидом алюминия, на чистую поверхность  $Si(111)-7\times 7$  при комнатной температуре. Морфология полученной таким образом хорошо упорядоченной пленки  $Vi(0001)$  была финально улучшена умеренным отжигом при  $120^\circ C$ . Эпитаксиальный рост пленок  $C_{60}$  был осуществлен при температуре подложки  $120^\circ C$  с использованием испарителей, выпол-

ненных из Та-фольги. Скорость осаждения  $C_{60}$  находилась в диапазоне от 0.05 до 0.1 ML/мин, где 1ML соответствовал молекулярной плотности  $C_{60}$  в плоскости (111) объемного гранецентрированного кубического (ГЦК) кристалла фуллерита. Зарождение и рост молекулярных пленок на поверхности  $Bi(0001)/Si(111)$  контролировались *in situ* в LEEM экспериментах, а СТМ-измерения проводились после охлаждения образцов до комнатной температуры. Для получения представленных в этой части работы результатов использовался низкоэнергетический электронный микроскоп LEEM III фирмы ELMITEC, фотография которого представлена на рис. 4.8.

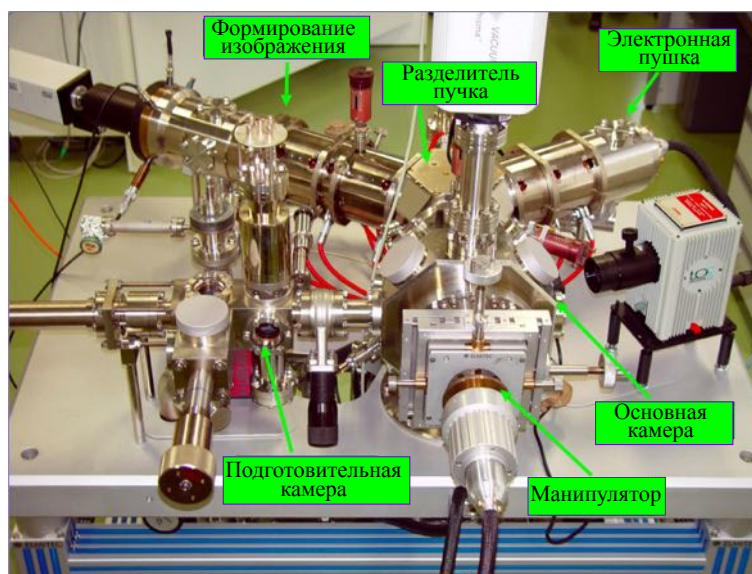


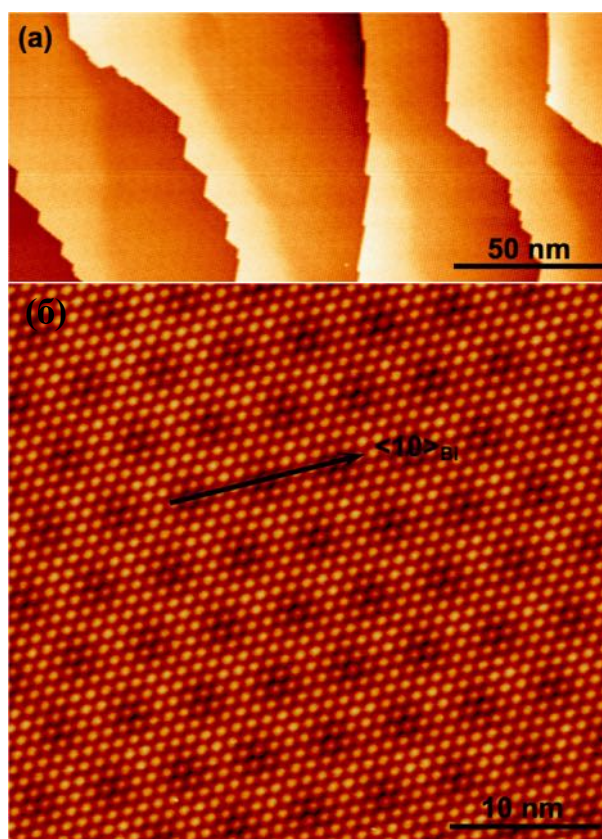
Рис. 4.8. Низкоэнергетический электронный микроскоп LEEM III фирмы ELMITEC.

#### 4.2.2. LEEM и СТМ исследования высококристаллических молекулярных пленок фуллерена $C_{60}$

На рис. 4.9 показаны СТМ изображения одного монослоя  $C_{60}$ , выращенного на поверхности  $Bi(0001)/Si(111)$ . Они показывают полностью сформированный кристаллический слой с идеальным молекулярным упорядочением в пределах сотен нанометров. Под фуллереновым покрытием толщиной в один монослой явно различимы ступени, характерные для поверхности  $Bi(0001)$ , с высотой, равной толщине бислоя висмута (рис. 4.9(а)).

СТМ изображение с высоким разрешением на рис. 4.9(б) показывает массив гексагонально расположенных рефлексов, каждый из которых соответствует одной молекуле  $C_{60}$ . Дополнительная модуляция, види-

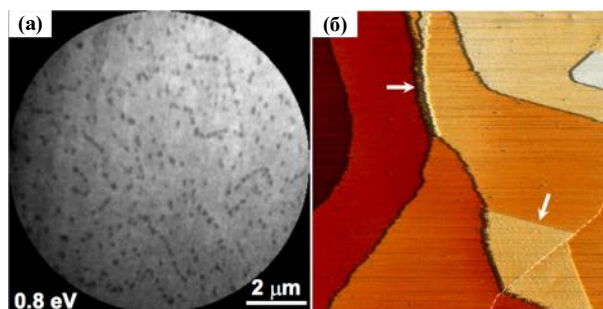




**Рис. 4.9.** (а) СТМ изображение большой площади ( $V_S = +2,3$  В,  $I = 20$  нА), показывающее монослой  $C_{60}$ , выращенный на поверхности  $Bi(0001)$ , при  $\sim 400$  К - ступени с высотой, равной толщине бислоя висмута видны под слоем  $C_{60}$ ; (б) СТМ изображение высокого разрешения ( $V_S = +2,3$  В,  $I = 20$  нА), полученное на участке поверхности, принадлежащем поверхности, показанной на (а); каждый рефлекс соответствует одной молекуле  $C_{60}$ ; дополнительная модуляция возникает из перекрытия решеток  $C_{60}$  и  $Bi(0001)$ .

мая в этом СТМ изображении, обусловлена муаровым эффектом, возникающим из перекрывающихся решеток  $Bi(0001)$  и  $C_{60}$ , что указывает на эпитаксиальное соотношение, существующее между подложкой  $Bi$  и монослоем  $C_{60}$  [301, 302]. Подобные картины Муаре наблюдались ранее в системе  $Pn/Bi(0001)$  [303]. В данном случае периодичность модуляции почти идеально соответствует связи между параметрами двумерных решеток  $C_{60}$  и  $Bi(0001)$ , определяемой как:  $5|a_{C_{60}}| \equiv 11|a_{Bi}|$  (плоскость (111) ромбоэдрического  $Bi$  называется плоскостью (0001) для гексагональной индексации кристалла с простейшими тригональными координатами в плоскости  $|a| = |b| = 4.546 \text{ \AA}$ , а также внеплоскостной тригональной координатой  $|c| = 11.7967 \text{ \AA}$ ; параметр объемного ГЦК кристалла  $C_{60}$  в плоскости (111) составляет  $10.02 \text{ \AA}$ ). Этот факт и распределение периодической картины указывают на линейный характер эпитаксиального соответствия, характеризующийся вектором решетки в слое молекул  $C_{60}$ , соответствующим

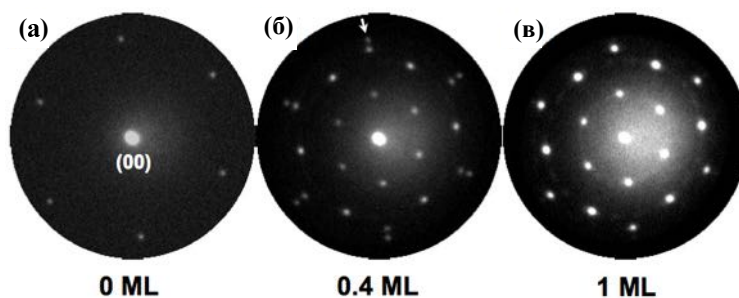
каждому из трех эквивалентных направлений тригональной поверхности висмута  $\langle 10 \rangle$ ,  $\langle 01 \rangle$  и  $\langle 11 \rangle$  [304].



**Рис. 4.10.** (а) LEEM изображение яркого поля, показывающее преимущественное зарождение островков  $C_{60}$  (вытянутые в форме цепочек, более темные особенности); (б) СТМ-изображение ( $V_S = +2,3$  В,  $I = 20$  нА,  $150 \times 150$  нм<sup>2</sup>) субмонослоя  $C_{60}$  на  $Bi(0001)$  - преимущественное зарождение доменов  $C_{60}$  (обозначено белыми стрелками) на границах двойникования  $Bi$  (обозначено пунктирной линией), а также на нескольких ступенях  $Bi$ .

Наблюдение в режиме реального времени LEEM дает больше информации о приоритетных участках начальной нуклеации  $C_{60}$  на поверхности  $Bi(0001)$  и последующего роста доменов, содержащих молекулы  $C_{60}$ . Было определено, что плотность зарождения островков  $C_{60}$  довольно велика - обычно превышающая значение  $10 \text{ мкм}^{-2}$  при температуре подложки 400 К. Кроме того, цепочечное выравнивание островков  $C_{60}$  высотой в один монослой (более темные особенности), наблюдаемые в LEEM изображении яркого поля, записанном во время осаждения  $C_{60}$  и показанном на рис. 4.10(а), предполагает, что начальное зарождение доменов  $C_{60}$  происходит преимущественно на определенных дефектах, которые были дополнительно идентифицированы как границы двойникования доменов висмута [104, 105]. Об этом свидетельствуют и дополнительные данные, полученные посредством СТМ измерений. СТМ изображение на рис. 4.10(б) наглядно подтверждает нуклеацию  $C_{60}$  на границах двойникования доменов  $Bi$  (одна из них отмечена пунктирной линией на рис. 4.10(б)), а также на других дефектах, таких как границы ступеней на поверхности  $Bi(0001)$ , высотой в несколько бислоев висмута [305].

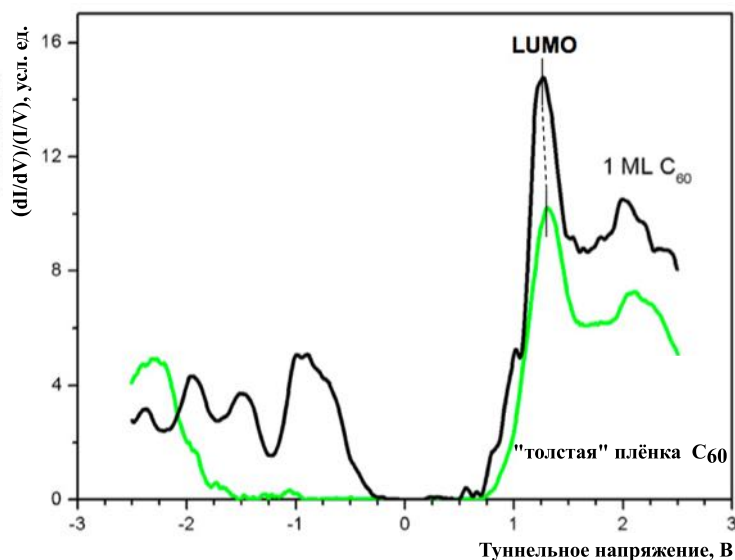
Чтобы установить точную связь между кристаллическими решетками  $C_{60}$  и  $Bi(0001)$ , в LEEM экспериментах были получены картины дифракции медленных электронов (ДМЭ). Ряд таких ДМЭ изображений показан на рис. 4.11. Дифракционная картина, полученная от чистой поверхности  $Bi(0001)$ , до осаждения молекул  $C_{60}$  (рис. 4.11(а)), показывает гексагональное распределение дифракционных пятен, соответствующее тригональной



**Рис. 4.11.** Серия ДМЭ изображений ( $E = 14$  эВ), полученных в ходе LEEM измерений во время роста  $C_{60}$  на  $Bi(0001)$  при  $\sim 400K$ ; (а) Чистая поверхность  $Bi(0001)$  перед осаждением  $C_{60}$ ; (б) ДМЭ изображение после осаждения 0.4 ML  $C_{60}$  - связанные с  $Bi$  диффракционные рефлексы все еще видны (пример отмечен белой стрелкой); (с) ДМЭ изображение после осаждения 1ML молекул  $C_{60}$ .

симметрии поверхности  $Bi(0001)$  [114]. При осаждении 0.4 ML  $C_{60}$  дифракционные пятна, обусловленные слоем молекул  $C_{60}$ , становятся видимыми (рис. 4.11(б)), в то время как рефлексы, связанные с наличием  $Bi$  (пример отмечен стрелкой на рис. 4.11(б)), все еще присутствуют. Из ДМЭ изображения, полученного на субмонослойной пленке  $C_{60}$ , очевидно, что направления векторов обратной решетки для решеток  $C_{60}$  и  $Bi(0001)$  одинаковы, что подтверждает, что эпитаксиальный рост монослоя молекул  $C_{60}$  связан с ориентацией поверхности  $Bi(0001)$ . Более того, одновременное наблюдение рефлексов дифракционной картины, обусловленных  $C_{60}$  и  $Bi$ , позволило точно определить параметр решетки  $C_{60}$  в плоскости эпитаксиального слоя  $10.04 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , что в пределах экспериментальной погрешности совпадает со значением  $10.02 \text{ \AA}$ , характерным для плоскости (111) объемного ГЦК фуллерита [306]. Ранее авторами работы [307] сообщалось, что наличие эпитаксиальных отношений (отношение между параметрами элементарной решетки нанесенного покрытия и подложки равно рациональному числу) может способствовать уменьшению межфазной энергии между подложкой и органической пленкой. Это имеет место и для случая адсорбции молекул  $C_{60}$  на поверхности  $Bi(0001)$ . Соотношение между параметрами решетки в плоскости эпитаксиального слоя для  $C_{60}$  и  $Bi(0001)$ , определяемое:  $5|a_{C_{60}}| \equiv 11|a_{Bi}|$ , а также тригональная симметрия как поверхности подложки, так и пленки, помогают установить эпитаксиальное отношение вдоль выбранных направлений. Следует отметить, что иногда с увеличением плотности дефектов на исходной поверхности подложки  $Bi(0001)$  наблюдается определенная степень беспорядка в пленке  $C_{60}$ , связанная с наличием

ем небольшого количества доменов  $C_{60}$ , не подчиняющихся эпитаксиальному росту вдоль направлений, определяемых симметрией подложки. Эти области молекулярной пленки  $C_{60}$  также наблюдаются вблизи дефектов подложки (многоатомные ступени, винтовые дислокации) на СТМ изображениях.



**Рис. 4.12.** СТС спектры, измеренные при комнатной температуре над пленками  $C_{60}$  толщиной 1 монослой и  $\sim 5$  монослоев, выращенными на поверхности  $Vi(0001)$  при 400К.

Для оценки возможного переноса заряда между молекулами  $C_{60}$  и подложкой были проведены измерения сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) над тонким слоем  $C_{60}$  (степень покрытия поверхности молекулами  $C_{60} \leq 1.0$  ML), а также «толстой» пленкой  $C_{60}$  ( $\sim 5$  ML). Данные СТС были получены при комнатной температуре. Нормированные спектры туннельной проводимости пленок  $C_{60}$  на поверхности  $Vi(0001)$  показаны на рис. 4.12. В случае «толстого» слоя  $C_{60}$  основной пик заполненных состояний находится на -2.3 В ниже уровня Ферми ( $E_F$ ) подложки. Этот пик можно отнести к уровню НОМО  $C_{60}$ , что хорошо соответствует результатам фотоэлектронной спектроскопии, полученным из спектров валентной зоны молекул  $C_{60}$ , осажденных на слое  $Vi$  толщиной 12 нм [297]. Характерные пики, наложенные на полосу проводимости  $Vi$ , отчетливо видны при 1.31 В и 2.06 В выше  $E_F$ . В случае одного монослоя  $C_{60}$  пик около -2.3 В по-прежнему различим, но в окрестности уровня Ферми можно наблюдать ряд дополнительных пиков. Если происходит перенос заряда, положение состояний LUMO должно отличаться для разных покрытий  $C_{60}$  из-за взаимодействия первого слоя молекул с подложкой  $Vi(0001)$ . СТС спектры,

измеренные для молекулярных слоев разной толщины, не показали значительного сдвига в положениях пика LUMO между монослойной и «толстой» пленками. Следует отметить, что взаимодействие между молекулой  $C_{60}$  и поверхностью  $Bi(0001)$ , скорее всего, не является исключительно ван-дер-ваальсовым. Сила взаимодействия молекулы  $C_{60}$  с подложкой зависит от локальной плотности состояний вблизи уровня Ферми поверхности подложки, по аналогии с системой  $Pn/Bi$ , рассмотренной в работе [299]. Это взаимодействие оказывается достаточно сильным, чтобы привести к выравниванию решетки  $C_{60}$  с лежащей под ней атомной структурой подложки. В то же время оно достаточно слабое для возможного экспериментального наблюдения переноса заряда от подложки к молекуле.

### 4.2.3. Краткие выводы

1. Осуществлен эпитаксиальный рост тонких пленок фуллерена  $C_{60}$  на поверхности  $Bi(0001)/Si(111)$  с параметром решетки, аналогичным параметру для плоскости (111) объемного ГЦК фуллерита.
2. Несмотря на слабое взаимодействие между молекулами  $C_{60}$  и поверхностью  $Bi(0001)$ , что подтверждается пренебрежимо малым переносом заряда, была реализована эпитаксиальная структура, жестко связанная с ориентацией нижележащей подложки. Полученные результаты могут стать основой для дальнейшего развития тонкопленочных транзисторов на основе молекул фуллеренов.

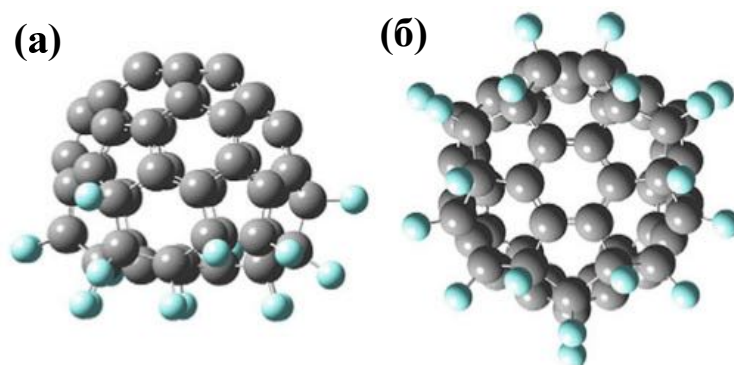
## § 4.3. Адсорбция фуллеренов $C_{60}F_{18}$ на кремнии $Si(111)$

### 4.3.1. Введение.

Самоорганизованные наноструктуры и тонкие пленки органических материалов, совместимые с полупроводниковыми системами на основе  $Si$ , в настоящее время представляют большой интерес для расширения микроэлектронных технологий в наномасштабном диапазоне и для применения в оптоэлектронных устройствах [308–311]. В том числе углеродные фуллерены и их производные очень перспективны для изготовления электроактивных элементов в фотогальванических солнечных элементах, активных слоях в органических полевых транзисторах [312, 313] и в качестве строительных блоков для химических манипуляций в нанометровом масштабе с

целью разработки новых функциональных приложений [314]. В то время как было проведено несколько исследований, посвященных изучению кристаллической структуры [199,315], электрических [316,317] и электронных [318,319] свойств фуллеренов, наиболее устойчивые производные фуллере-на - эндоэдральные металлофуллерены и экзоэдральные фторфуллерены не получали внимания, которого они заслуживают. Последние были синтезированы во множестве композиций  $C_{60}F_x$  ( $x = 18-48$ ). Знание физических и химических свойств молекул  $C_{60}F_x$  на различных подложках необходимо для определения того, как взаимодействие между молекулой и подложкой изменяет локальную молекулярную электронную структуру, что является важным шагом на пути создания управляемых одномолекулярных технологий. В последнее время предпринимаются попытки изучения тонких слоев фторированных молекул  $C_{60}$  на поверхности Si(111)  $-7 \times 7$  с использованием СТМ [320,321]. Изучение реакций с участием фтора на поверхности Si(111)-( $7 \times 7$ ) методом сканирующей туннельной микроскопии вызывает значительный интерес с точки зрения исследования модификации поверхности на атомном масштабе и способствует лучшему пониманию конфигурации химических связей и структурных особенностей поверхности. При комнатной температуре молекулы фторфуллере-на  $C_{60}F_x$  ( $x=42-48$ ) [320] реагируют с поверхностью Si(111)-( $7 \times 7$ ). При этом участки адсорбции фтора локализованы вблизи молекул фторфуллеренов. При температуре  $300^\circ \text{C}$  наблюдается возникновение ямок травления которые имеют тенденцию увеличиваться в размерах, в непосредственной близости от адсорбированных на поверхности молекул  $C_{60}F_x$ . С увеличением температуры до  $400^\circ \text{C}$  происходит делокализация фтора на поверхности и «залечивание» протравленных участков вследствие диффузии атомов фтора и кремния. Атомы фтора десорбируются с поверхности при температуре  $500^\circ \text{C}$  в виде соединения  $SiF_2$ , что дополнительно подтверждается изменением формы ступеней на Si(111) и созданием участков травления на террасах. Процесс диффузии фтора, наблюдаемый при  $400^\circ \text{C}$ , должен играть определяющую роль в механизме травления, так как движение адсорбированного на поверхности фтора необходимо для образования соединения вида  $SiF_2$ .

Недавно был синтезирован и получен в большом количестве фуллерен  $C_{60}F_{18}$ , и даже была получена его кристаллическая фаза [322–324]. В отличие от молекул  $C_{60}F_n$  ( $n = 42-48$ ), полярная молекула  $C_{60}F_{18}$  (электрический дипольный момент  $>9\text{d}$ ) сильно асимметрична и имеет форму че-

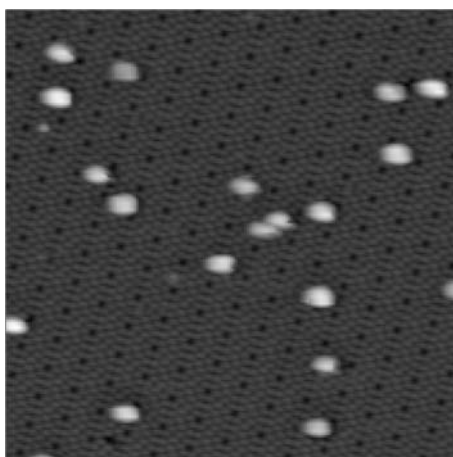


**Рис. 4.13.** (а) Вид сбоку молекулы  $C_{60}F_{18}$  (б) вид вдоль оси симметрии молекулы. Голубые (серые) шары представляют собой атомы F (C).

репах [323], как показано на рис. 4.13. Все 18 атомов фтора в структуре молекулы  $C_{60}F_{18}$  связаны только с одной полусферой  $C_{60}$ . При этом в молекуле  $C_{60}F_{18}$  по сравнению с  $C_{60}$  наблюдаются изменения связей между атомами углерода. Расчетные длины связи C-C лежат в диапазоне 1.37–1.68 Å и хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Самые короткие связи связаны с  $sp^2$ -гибридизованными атомами углерода, а самые длинные - с C-C-связями в пентагонах, содержащих атомы F.

#### 4.3.2. СТМ исследования индивидуальных молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности Si(111)-(7×7)

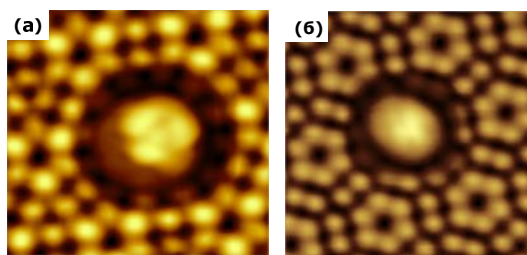
Для получения чистого  $C_{60}F_{18}$  был применен новый метод фторирования  $C_{60}$  в твердофазных реакциях с фторидами переходных металлов ( $MnF_3$  или  $K_2PtF_6$ ) [322, 324]. Фторирование проводили с использованием ячейки Кнудсена с масс-спектрометрической идентификацией газообразных продуктов. Как правило, спектр масс содержал два основных пика, которые были отнесены к  $C_{60}$  и  $C_{60}F_{18}$ , и несколько дополнительных пиков, которые были отнесены к фрагментам молекул  $C_{60}F_{18}$ , возникающих из-за потери части атомов фтора при электронной ионизации. Молекулы  $C_{60}F_{18}$  наносились из ячейки Кнудсена на поверхность Si(111)-7×7, находящуюся при комнатной температуре. Скорость осаждения находилась в диапазоне 0.05-1.1 ML/мин. Все эксперименты проводились при комнатной температуре с использованием сверхвысоковакуумного сканирующего туннельного микроскопа при базовом давлении в системе  $2 \times 10^{-11}$  торр. Допированная фосфором (концентрация допирования составляла  $8 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>) пластинка Si(111) с удельным сопротивлением 1.6 Ом·см разре-



**Рис. 4.14.** СТМ-изображение постоянного тока ( $37 \text{ нм} \times 37 \text{ нм}$ ;  $U_s = 2.0 \text{ В}$ ,  $I_t = 20 \text{ нА}$ ) молекул фторфуллерена  $C_{60}F_{18}$  после нанесения на поверхность кремния  $Si(111)-(7 \times 7)$ .

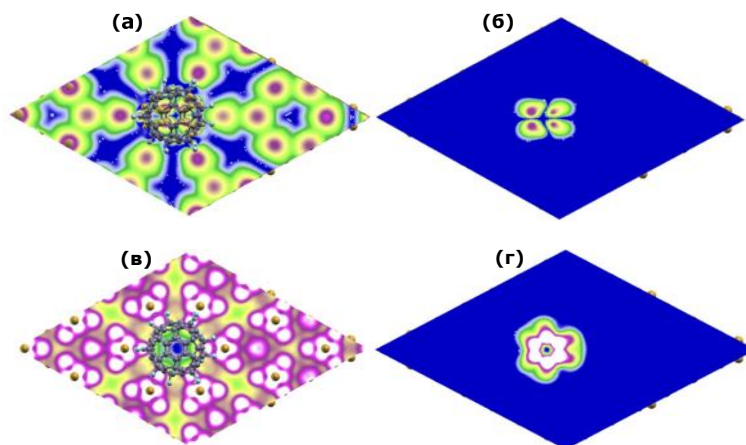
лась на кусочки  $20 \times 7 \times 0.5 \text{ мм}^3$ . Перед помещением в вакуум кристаллы подвергались ультразвуковой очистке в ацетоне и дистиллированной воде. Образцы устанавливались на танталовом держателе образца с использованием керамического инструмента (во избежание загрязнения поверхности кремния атомами никеля). Кристаллы  $Si(111)$  дегазировались в сверхвысоком вакууме в течение 12 часов при  $650^\circ\text{C}$ . Чистая поверхность получалась путем кратковременного отжига образца при температуре  $\sim 1250^\circ\text{C}$  в течение 5 секунд, с последующим охлаждением до комнатной температуры. СТМ измерения [325–327] проводились с использованием как вольфрамовых игл, полученных методом электрохимического травления, так и коммерческих Pt-Ir острий. Пространственно изменяющаяся плотность заряда, наблюдаемая в наших СТМ изображениях высокого разрешения, была проанализирована расчетами из первых принципов с использованием псевдопотенциала с применением метода проекционных присоединенных волн [328]. Обменно-корреляционная энергия была рассчитана в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) [329]. Изолированная молекула  $C_{60}F_{18}$ , чистая поверхность  $Si(111)-(7 \times 7)$ , а также адсорбция на ней молекулы  $C_{60}F_{18}$  были изучены с использованием суперъячейки с достаточным вакуумным пространством между молекулами/поверхностями, так что взаимодействие между периодическими изображениями было минимальным. Для описания структуры  $Si(111)-(7 \times 7)$  была использована DAS-модель, предложенная в [110]. Процесс адсорбции молекул фуллерена моделировался с использованием пластины толщиной в шесть атомных слоев, из которых нижние три слоя оставались фиксированными. Оборванные





**Рис. 4.15.** (а) СТМ-изображения постоянного тока ( $U_s = \pm 1.8$  В,  $I_t = 20$  нА) одной молекулы фторфуллерена  $C_{60}F_{18}$ , полученные непосредственно после нанесения фторфуллерена на поверхность кремния  $Si(111)-7 \times 7$ : (а) СТМ-изображение заполненных электронных состояний образца; (б) СТМ-изображение незаполненных электронных состояний образца.

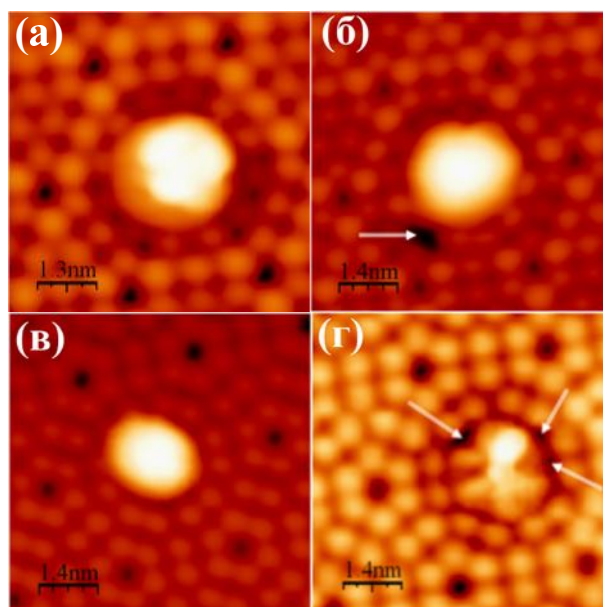
связи на нижнем слое пластины были насыщены атомами Н. Всем ионам в оставшихся слоях, а также молекуле в суперъячейке было позволено релаксировать без каких-либо ограничений симметрии с использованием метода сопряженных градиентов. Зона Бриллюэна суперъячейки отображалась гамма-точкой в случае изолированных молекул, в то время как для поверхностных расчетов при интегрировании по зоне Бриллюэна использовалась сетка  $2 \times 2 \times 2$  k-точек, сгенерированных по схеме Монхорста-Пака [330]. Ионная релаксация продолжалась до тех пор, пока сила, действующая на каждый ион, не становилась меньше  $0.01$  эВ/Å, а разница в энергии между двумя последовательными конфигурациями – ниже  $10^{-5}$  эВ. Снижение симметрии  $C_{60}$  присоединением атомов F к одной части молекулы будет влиять на свойства оставшейся части, а также на упорядочение и упаковку молекул фуллеренов на поверхности  $Si(111)-7 \times 7$  в зависимости от того, взаимодействует ли молекула с поверхностью посредством атомов фтора или углерода. Из полученных СТМ данных можно заключить, что начальная нуклеация осажденных молекул  $C_{60}F_{18}$  происходит на трех различных адсорбционных участках элементарной ячейки поверхности  $Si(111)-7 \times 7$ , а именно: на FНУС-половинке, на УНУС-половинке и угловом дефекте [331]. Характерное СТМ-изображение молекул фторфуллерена  $C_{60}F_{18}$  в начальный период времени после напыления на поверхность  $Si(111)-7 \times 7$  приведено на рис. 4.14. Результаты показывают, что при комнатной температуре изначально адсорбированные молекулы фторфуллерена  $C_{60}F_{18}$  не реагируют с поверхностью  $Si(111)-7 \times 7$ , а также отсутствует движение молекул  $C_{60}F_{18}$  на  $Si(111)-7 \times 7$ , за исключением случайной тенденции смещения от углового дефекта до FНУС-половинки элементарной ячейки во время СТМ измерений. На рис. 4.15(а), (б) показаны СТМ-изображения высокого пространственного разрешения заполненных и незаполненных электронных



**Рис. 4.16.** (а) Изоконтуры (синий соответствует  $0.0$  и фиолетовый  $-0.02$   $e/\text{Å}^3$ ) распределения плотности заряда, соответствующего заполненным состояниям  $U_s = -1.8$  В для одной молекулы  $C_{60}F_{18}$ , адсорбированной на угловом отверстии поверхности  $Si(111)-7 \times 7$ , в плоскости (а)  $1.86$  Å и (б)  $9.32$  Å выше центра Si-адатома; Изоконтуры (синий соответствует  $0.0$  и белый  $-0.02$   $e/\text{Å}^3$ ) распределения плотности заряда, соответствующего заполненным состояниям  $U_s = 1.8$  В для одной молекулы  $C_{60}F_{18}$ , адсорбированной на угловом отверстии поверхности  $Si(111)-7 \times 7$ , в плоскости (в)  $1.86$  Å и (г)  $9.32$  Å выше центра Si-адатома.

состояний изолированной молекулы  $C_{60}F_{18}$ , расположенной над угловым дефектом элементарной ячейки структуры  $Si(111)-7 \times 7$ . Молекула  $C_{60}F_{18}$ , расположенная над угловым отверстием поверхности  $Si(111)-7 \times 7$ , проявляется на СТМ-изображениях как яркое пятно слегка асимметричной формы. Интенсивность пятна также неравномерна и пространственно распределена в области изображения молекулы. Также были вычислены изоконтуры зарядов из заполненных и незаполненных состояний, суммируя плотности зарядов от состояний, лежащих в области энергий от  $E_F - 1.8$  эВ до  $E_F$  и от  $E_F$  до  $E_F + 1.8$  эВ в плоскостях, параллельных поверхности и проходящих над адатомами Si и над молекулой фторофуллереина (рис. 4.16). В плоскости над адатомами Si (рис. 4.16(а), (в)) наблюдается высокая плотность вокруг адатомов, в то время как в плоскости над фторофуллереном электронное распределение плотности заряда подобно наблюдавшимся в экспериментальных СТМ изображениях (рис. 4.15(а,б)). Расчетные изображения незаполненных электронных состояний (напряжения смещения  $+1.8$  В) показывают, что плотность заряда в основном расположена в верхней части молекулы  $C_{60}F_{18}$  в пятиугольных и шестиугольных кольцах (рис. 4.16(г)). Подобное поведение наблюдалось и в экспериментальных результатах (рис. 4.15(б)), где верхняя часть молекулы  $C_{60}F_{18}$  на СТМ-изображении выглядит более яркой. Экспериментально полученное СТМ-изображение заполненных электронных состояний выглядит состоящим из

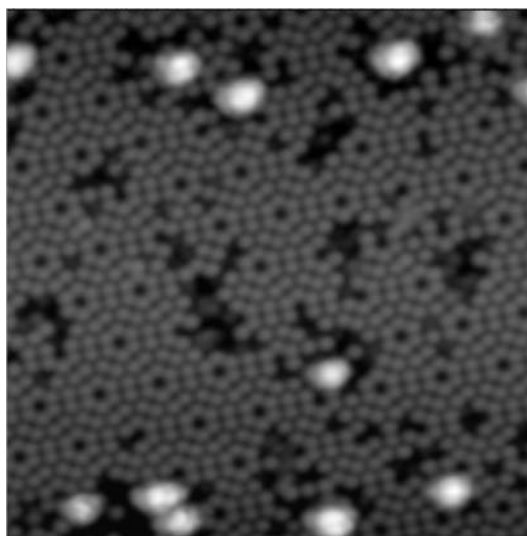
трех фрагментов равной интенсивности и одного фрагмента меньшей интенсивности. Расчетное СТМ изображение заполненных электронных состояний для молекулы  $C_{60}F_{18}$  показывает наличие четырех фрагментов приблизительно одинаковой интенсивности (рис. 4.16(б)) и правильно описывает структурную форму молекул, наблюдаемых в эксперименте. Незначительные различия между экспериментальными и расчетными изображениями вызваны выбором плоскостей для изображения распределения заряда. Для получения более детального изображения молекулы фторфуллерена в расчетах видимо требуется увеличение расстояния между плоскостью отображения заряда и плоскостью отсчета, проходящей через центры атомов элементарной ячейки поверхности Si(111)-7×7. Угловой дефект



**Рис. 4.17.** СТМ-изображения постоянного тока одной молекулы  $C_{60}F_{18}$ , адсорбированной на угловом дефекте поверхности Si(111)-7×7 ( $I_t=20$  нА,  $U_s=\pm 1.8$  В; (а), (в) соответствуют изображениям заполненных и незаполненных электронных состояний, соответственно, молекулы  $C_{60}F_{18}$  в своей изначальной конфигурации. СТМ изображения (б), (г) характеризуют динамическое поведение молекул фторфуллерена с течением времени и показывают изображения заполненных и незаполненных электронных состояний молекулы фторфуллерена, после потери ей части атомов фтора. Белые стрелки на рисунках (б) и (г) указывают на адсорбированные на поверхности во время измерений атомы F, покинувшие молекулу  $C_{60}F_{18}$ .

элементарной ячейки структуры Si(111)-7×7 использовался для дальнейшего сравнительного анализа данных, поскольку его симметрия позволяет детально проанализировать взаимодействие между молекулой  $C_{60}F_{18}$  и атомами Si на поверхности Si(111)-7×7. На рис. 4.17 показаны СТМ-изображения заполненных и незаполненных электронных состояний молекулы  $C_{60}F_{18}$ , расположенной над угловым отверстием поверхности Si(111)-

$7 \times 7$  при  $U_s = \pm 1.8$  В (рис. 4.17(а),(в)) непосредственно после адсорбции молекул фторфуллерена на поверхности кремния. СТМ-изображения заполненных и незаполненных электронных состояний молекулы  $C_{60}F_{18}$  на рис. 4.17(б),(г) демонстрируют поведение одной и той же молекулы с течением времени. Их характерной чертой является возникновение дополнительных черных пятен [332, 333]. Площадь, занятая черными областями на рис. 4.17(б) и рис. 4.17(г) увеличивается со временем, что явно указывает на отщепление атомов F от молекулы  $C_{60}F_{18}$  и их реакцию с поверхностью (рис. 4.18). Чтобы лучше понять детали такого изображения, были

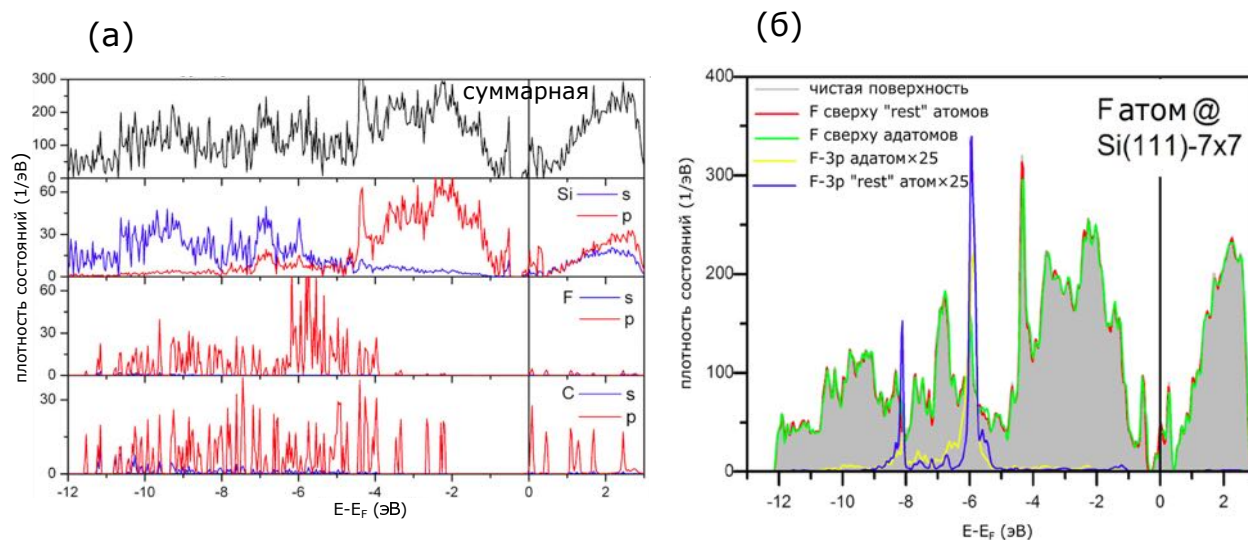


**Рис. 4.18.** СТМ-изображение постоянного тока молекул фторфуллерена  $C_{60}F_{18}$  на поверхности  $Si(111)-7 \times 7$  ( $I_t = 20$  нА,  $U_s = \pm 1.8$  В) после потери ими части атомов фтора с течением времени.

рассмотрены три возможные ориентации молекулы  $C_{60}F_{18}$  относительно поверхности подложки (основанием вверх, основанием вниз и боковой стороной). Для каждой из конфигураций были проведены первопринципные расчеты для определения энергии адсорбции молекулы  $E_{ad}$ , которая вычислялась из выражения:

$$E_{ad} = E(C_{60}F_{18}/Si) - E(C_{60}F_{18}) - E(Si),$$

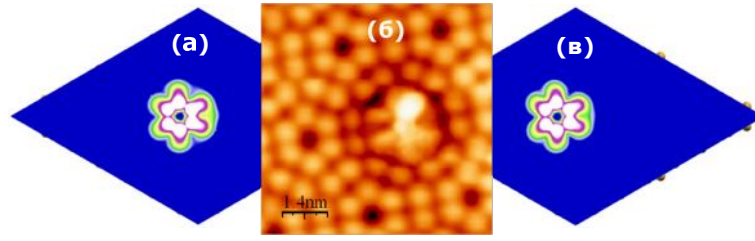
где  $E(C_{60}F_{18})$ ,  $E(Si)$  и  $E(C_{60}F_{18}/Si)$  представляют собой полные энергии свободной молекулы  $C_{60}F_{18}$ , поверхности  $Si(111)-7 \times 7$  и объединенной системы, соответственно. Среди трех различных ориентаций молекулы  $C_{60}F_{18}$ , рассмотренных на поверхности  $Si(111)-7 \times 7$ , энергия адсорбции для ориентации молекулы основанием вниз очень велика (6.65 эВ) по сравнению с 1.75 эВ для адсорбции основанием вверх и 1.79 эВ для боковых ориентаций. Соответственно, ожидается, что молекула  $C_{60}F_{18}$  будет стре-



**Рис. 4.19.** (а) Суммарная и частичная электронные плотности состояний (DOS) для ориентации молекулы  $C_{60}F_{18}$  атомами фтора вниз, адсорбированной на поверхности  $Si(111)-7 \times 7$ . Нуль энергии соответствует уровню Ферми  $E_F$ . Частичная плотность электронных состояний атомов F лежит в основном около 4 эВ ниже  $E_F$ . Черные, синие и красные линии соответствуют полной DOS, s и p частичным DOS соответствующих атомов. (б) Суммарная и частичная электронная DOS для атома F, адсорбированного над адатомом и над «rest» атомом на поверхности  $Si(111)-7 \times 7$ . Частичная DOS атома F лежит в основном на 6 эВ ниже энергии Ферми, и поэтому в СТМ-изображениях поверхности Si вокруг таких участков при использованном напряжении смещения не ожидается вклада в туннельный ток. Изменение суммарной DOS поверхности  $Si(111)-7 \times 7$  после адсорбции F в обоих случаях довольно мало.

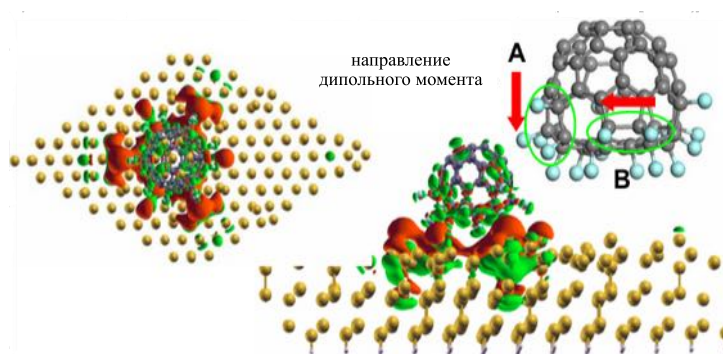
миться принять ориентацию, в которой атомы фтора направлены на адатомы Si. Для объяснения экспериментально полученных СТМ-изображений была рассчитана общая и частичная плотности состояний (DOS) для ориентации молекулы основанием вниз (рис. 4.19). Видно, что энергия Ферми ( $E_F$ ) лежит в зоне электронных состояний поверхности  $Si(111)-7 \times 7$ , а заполненные и незаполненные состояния молекулы  $C_{60}F_{18}$  разделены энергетической зоной шириной около 2.1 эВ. 2p-состояния атомов F полностью заняты и лежат глубже по сравнению с самыми высокими занятыми 2p-состояниями атомов C. Поэтому приведенные СТМ-изображения заполненных электронных состояний обусловлены главным образом вкладом от C-2p и Si-3p-орбиталей. Из представленных расчетов следует, что не существует энергетических состояний  $C_{60}F_{18}$  в диапазоне между  $E_F$  и  $E_F-2.0$  эВ (две нижние кривые), но некоторые состояния существуют между  $\sim 2.1$  и 3.9 эВ ниже  $E_F$ , преимущественно на атомах C (некоторые различия в вычисленных и наблюдаемых значениях энергии возможны из-за

проблемы определения ширины запрещенной зоны в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA). Соответственно, СТМ изображение заполненных электронных состояний адсорбированной молекулы  $C_{60}F_{18}$  при  $-1.8$  В в значительной степени обусловлено состояниями C-2р. Чтобы объяснить СТМ-изображения незаполненных электронных состояний (рис. 4.17(г, д)), находим, что в вычисленной DOS (рис. 4.19(a)) основной вклад снова исходит от атомов Si и C. В плотности состояний атомов C имеется несколько пиков в области энергий вблизи  $E_F$  и в области 2.0 эВ выше уровня Ферми. В экспериментальном СТМ изображении, полученном при  $U_s = +1.8$  В, молекула  $C_{60}F_{18}$  выглядит как яркое пятно, окруженное адатомами Si. Резкие изменения СТМ изображения при напряжении смещения  $+1.8$  В с течением времени на рис. 4.17(д) связаны с отсоединением некоторых атомов фтора от молекулы  $C_{60}F_{18}$ . Ввиду появления некоторых черных пятен на СТМ изображении было заключено, что некоторые атомы F отделились от молекулы фторфуллерена в период эксперимента. Это приводит к модификации электронной структуры фторфуллерена и возможности прямых взаимодействий Si-C, которые изменяют изображение. Этот вывод подтверждается расчетами энергии связи F-атома на поверхности Si(111)- $7 \times 7$ . Обнаружено, что энергия связи атома F на поверхности Si(111)- $7 \times 7$  составляет 7.55 эВ и 7.44 эВ над адатомом и «rest» атомом с длиной связей Si-F 1.63 Å и 1.65 Å соответственно. Разница в двух приведенных значениях мала, и следовательно, атом F может находиться на любом участке. Особенности в электронной плотности состояний поверхности Si(111)- $7 \times 7$  вследствие адсорбции атомов фтора приведены на рис. 4.19(б). Энергия связи F на поверхности Si почти вдвое превышает среднее значение, полученное для F-атомов на  $C_{60}$ . Поэтому существует очень сильный выигрыш в энергии, если атом F перемещается на поверхность, несмотря на некоторую компенсацию за счет преобразования связей внутри молекулы фуллерена и возможного образования химической связи между атомами Si и C. Поэтому полученные результаты подтверждают перескок атомов F от молекулы  $C_{60}F_{18}$  к поверхности Si(111). Это, как можно ожидать, приведет к асимметрии, наблюдаемой на экспериментальном изображении. Для подтверждения полученных экспериментальных результатов также была вычислена карта распределения плотности заряда от электронных состояний, лежащих в диапазоне от  $E_F$  до  $E_F + 1.8$  эВ, для одной молекулы  $C_{60}F_x$ , адсорбированной на угловом отверстии поверхности Si(111)- $7 \times 7$ , в плоскости,



**Рис. 4.20.** (а) Изоконтурные (синий соответствует  $0.0$  и белый  $-0.02 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) распределения плотности заряда от электронных состояний, лежащих в диапазоне от  $E_F$  до  $E_F+1.8 \text{ эВ}$ , для одной молекулы  $C_{60}F_{17}$ , адсорбированной на угловом отверстии поверхности  $Si(111)-7\times 7$ , в плоскости, расположенной на  $9.1 \text{ \AA}$  выше центра  $Si$ -адатома; (б) экспериментальное СТМ-изображение молекулы фторфуллерена ( $U_t=+1.8$ ;  $I_t=20 \text{ пА}$ ); (в) изоконтурные (синий соответствует  $0.0$  и белый  $-0.02 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) распределения плотности заряда от электронных состояний, лежащих в диапазоне от  $E_F$  до  $E_F+1.8 \text{ эВ}$ , для одной молекулы  $C_{60}F_{12}$ , адсорбированной на угловом отверстии поверхности  $Si(111)-7\times 7$ , в плоскости, расположенной на  $9.1 \text{ \AA}$  выше центра  $Si$ -адатома.

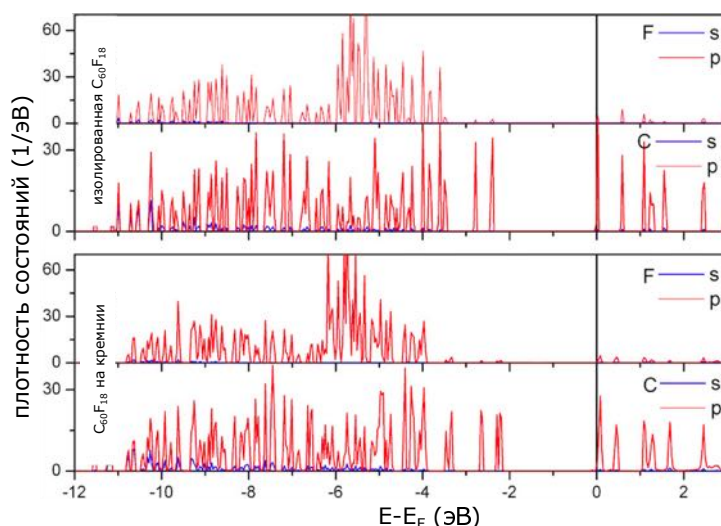
расположенной на  $9.1 \text{ \AA}$  выше центра  $Si$ -адатома. Область незаполненных электронных состояний образца была выбрана по причине лучшей визуализации атомов фтора в СТМ экспериментах при положительных значениях напряжения смещения. Для расчета использовались молекулы  $C_{60}F_{17}$  и  $C_{60}F_{12}$ . Из рис. 4.20 видно качественное совпадение расчетных и экспериментальных данных. В то же время трудно сделать некоторые заключения о количестве отсоединенных от молекулы фторфуллерена атомов фтора, так расчетные изображения молекул  $C_{60}F_{17}$  и  $C_{60}F_{12}$  не различаются существенным образом. Результаты расчета плотности электронных состояний еще раз подтверждают, что  $F$ -атомы в молекуле  $C_{60}F_{18}$  направлены к поверхности. Если бы молекула была ориентирована на поверхности таким образом, что атомы фтора направлены вверх, не было бы возможности регистрации туннельного тока при использованных в эксперименте значениях напряжения смещения. Чтобы отчетливо понять механизм взаимодействия молекулы фторфуллерена с поверхностью, была рассчитана разность  $\Delta\rho$  плотностей зарядов, вызванных адсорбцией молекулы  $C_{60}F_{18}$  на поверхности  $Si(111)$  в конфигурации с атомами фтора, направленными вниз. Это было сделано путем вычитания суммарного заряда поверхности (без учета влияния молекулы  $C_{60}F_{18}$ ) и самой молекулы (без учета влияния поверхности) из заряда адсорбционной системы  $C_{60}F_{18}/Si(111)$ , сохраняя неизменными положения поверхностных атомов  $Si$  и молекулы. Следует отметить, что в эксперименте всегда наблюдается зависимость  $\rho(C_{60}F_{18}/Si)$ , но не  $\Delta\rho = \rho(C_{60}F_{18}/Si) - \rho(C_{60}F_{18}) - \rho(Si)$ , поэтому не следует ожидать строгого соответствия теории с экспериментом. На рис. 4.21 показано, что основ-



**Рис. 4.21.** Вид сверху и вид сбоку разности электронных зарядовых плотностей адсорбированной системы (поверхность +  $C_{60}F_{18}$ ) и суммы плотностей заряда молекулы  $C_{60}F_{18}$  (без поверхности) и поверхности Si,  $\Delta\rho = \rho(C_{60}F_{18}/Si) - \rho(C_{60}F_{18}) - \rho(Si)$ . Зеленые и оранжевые изоповерхности ( $\sim 1.3 \times 10^{-5} e/\text{\AA}^3$ ) представляют собой избыток и дефицит заряда, соответственно. Дефицит заряда более заметен вокруг атомов F, находящихся в тесном контакте с атомами Si.

ным эффектом адсорбции является поляризация поверхности Si(111)- $7 \times 7$ , тогда как распределение плотности заряда в молекуле не очень важно. Адсорбция  $C_{60}F_{18}$  вызывает индуцированные дипольные моменты, локализованные около шести адатомов Si, расположенные вблизи углового отверстия, где молекула адсорбирована. Однако распределение электронной плотности заряда индуцированных дипольных моментов является неравномерным, и существует чередование высокой и низкой плотности заряда вследствие взаимного расположения атомов в молекуле  $C_{60}F_{18}$ . Действительно, в структуре молекулы (рис. 4.13, рис. 4.21) в группе атомов F-C-C-F можно выделить направления связей, которые параллельны и перпендикулярны поверхности Si(111)- $7 \times 7$ . В перпендикулярной конфигурации атомы F ближе к поверхностным адатомам кремния и приводят к более сильной поляризации. Также существует более высокая плотность заряда на парах атомов C, разделяющих гексагональное и пентагональное кольца во фторфуллерене  $C_{60}F_{18}$  при направлении обхода вдоль F-C-C-F. Таким образом, можно объяснить появление трехлистника в СТМ изображении молекулы  $C_{60}F_{18}$ . Распределение разности плотности заряда на рис. 4.21 (д, е) показывает, что на атомах F имеется небольшой избыток заряда (зеленый цвет), но наиболее заметным эффектом является дефицит заряда на адатомах Si (пурпурный), в то время как в нижележащем слое поверхности Si существует значительный избыток заряда (зеленый цвет). Это приводит к образованию индуцированного диполя на поверхности [334]. Кроме того, полученные результаты показывают, что не существует существенно-





**Рис. 4.22.** Сравнение плотности электронных состояний свободной молекулы  $C_{60}F_{18}$  и молекулы, адсорбированной на поверхности  $Si(111)$ .

го переноса заряда между молекулой  $C_{60}F_{18}$  и поверхностью  $Si(111)-7 \times 7$ . Большая энергия связи ( $\sim 6.65$  эВ) молекулы с поверхностью связана с индуцированной поляризацией. Наименьшее расстояние связи Si-F составляет приблизительно  $3 \text{ \AA}$ , и это дополнительно подтверждает отсутствие химической связи между поверхностью и молекулой. Также из вычислений было найдено, что молекула слегка наклоняется и смещается к одной из сторон углового отверстия, чтобы оптимизировать взаимодействие, что полностью согласуется с экспериментальным СТМ изображением, которое выглядит слегка асимметричным (рис. 4.17(в)). На заключительном шаге исследования было определено влияние поверхности на плотность электронных состояний адсорбированной молекулы. Результаты представлены на рис. 4.22, где представлены данные для плотности состояний как для атомов фтора, так и для атомов углерода. В обоих случаях наблюдается лишь незначительное уменьшение ширины запрещенной зоны ( $\sim 0.1$  эВ) между заполненными и незаполненными электронными состояниями, что свидетельствует о неизменном значении НОМО-LUMO молекулы  $C_{60}F_{18}$  и об отсутствии химической связи между молекулой  $C_{60}F_{18}$  в ее неизменном виде и поверхностью.

### 4.3.3. Краткие выводы

1. Изучен механизм адсорбции отдельных полярных  $C_{60}F_{18}$  молекул на поверхности  $Si(111)-7 \times 7$ . Показано, что молекула  $C_{60}F_{18}$  адсорбиру-

ется на Si(111)-7×7, будучи ориентированной атомами фтора по направлению к поверхности. Обнаружено, что полярный фторфуллерен обладает большой энергией связи на угловом дефекте поверхности Si(111)-7×7 из-за индуцированной поляризации адатомов кремния. Полученные расчетные данные подтверждают отсутствие химической связи между молекулой и поверхностью.

2. Экспериментально и теоретически продемонстрирована возможность миграции атомов фтора из молекулы фторфуллерена на поверхность Si(111)-7×7 с течением времени, что подтверждается большим значением энергии связи атомов фтора на адсорбционных участках поверхности кремния. Физические и химические эффекты, возникающие по мере отщепления атомов фтора от молекулы фторфуллерена, могут быть использованы для управляемого поверхностного травления и модификации поверхности.

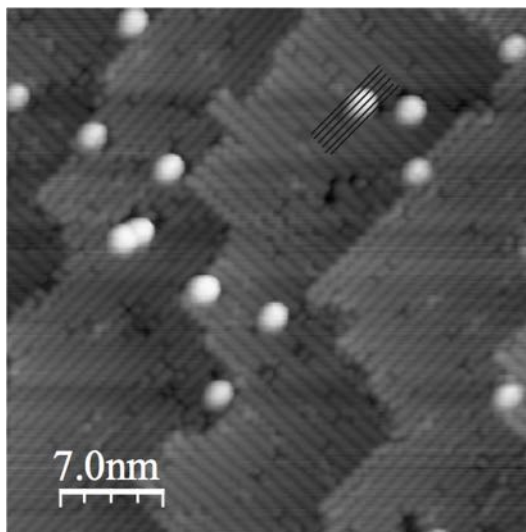
## § 4.4. Адсорбция фуллеренов C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> на кремнии Si(100)

### 4.4.1. Условия эксперимента.

Нанесение молекул C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> на поверхность Si(100)-2×1, поддерживаемую при комнатной температуре, осуществлялось с использованием ячейки Кнудсена. Скорость осаждения находилась в диапазоне от 0.05 до 0.1 ML/мин. Все эксперименты проводились при комнатной температуре в сверхвысоковакуумной камере (базовое давление 2×10<sup>-11</sup> Торр), оснащенной сканирующим туннельным и полевым ионным микроскопами, и оборудованной стандартными средствами подготовки поверхности [76]. Пластины Si(100), легированные фосфором, с удельным сопротивлением 8–15 Ом·см, были разрезаны на кусочки 20×7×0.5 мм<sup>3</sup> и подвержены ультразвуковой обработке в ацетоне и дистиллированной воде. Образцы были смонтированы на танталовом держателе для образцов с использованием инструмента, не содержащего никель. Поверхность очищалась дегазацией образца в течение ночи при 650°C, а затем кратковременным нагревом при 1250° C в течение 20 секунд с последующим медленным охлаждением со скоростью <2° C/с от 950°C до комнатной температуры [335]. СТМ измерения [336] проводились при комнатной температуре с использованием коммерческих Pt-Ir острий.

#### 4.4.2. СТМ исследования индивидуальных молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности $Si(100)-(2 \times 1)$

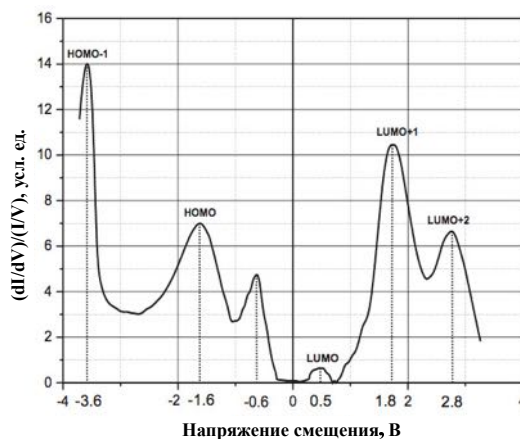
На рис. 4.23 показана начальная стадия адсорбции молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхности  $Si(100)-2 \times 1$ . Из полученных СТМ данных можно сделать вывод, что начальное зарождение молекул  $C_{60}F_{18}$  может происходить как на ступенях, так и на террасах поверхности  $Si(100)-2 \times 1$ . Энергия адсорбции молекулы  $C_{60}F_{18}$  имеет максимальное значение  $\sim 12.1$  эВ для случая, когда молекула ориентирована атомами фтора по направлению к поверхности, что намного больше значения энергии адсорбции той же молекулы на поверхности  $Si(111)-7 \times 7$  (6.65 эВ). Две характерные особенности четко различимы на представленном СТМ изображении. Первая из них – наблюдение зигзагообразного изгиба димеров, которые образуют  $c(4 \times 2)$  реконструкцию в окрестности адсорбированных молекул  $C_{60}F_{18}$ . Аналогичная картина наблюдалась в [337], где изучалось влияние дефектов на чистой поверхности Si и в [264], где авторы изучали адсорбцию молекул  $C_{60}$  на поверхности  $Si(100)-2 \times 1$ . В качестве второй особенности было замечено, что почти все осажденные при комнатной температуре молекулы  $C_{60}F_{18}$  расположены в углублениях между рядами димеров и случайно распределены по поверхности.



**Рис. 4.23.** Начальная стадия адсорбции молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхности  $Si(100)-2 \times 1$ . СТМ-изображение заполненных электронных состояний;  $U_s = -2.0$  В;  $I_t = 20$  нА

Для адсорбции молекул  $C_{60}$  на поверхности  $Si(100)-2 \times 1$  эта особенность была первоначально замечена в [257] и подтверждена в [264]. Были рассмотрены участки адсорбции с четырьмя димерами или двумя диме-

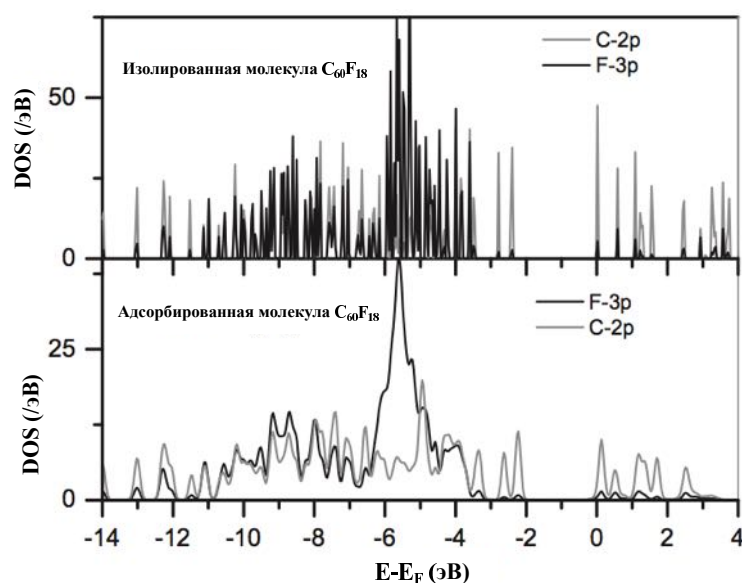
рами в углублении между димерными рядами. Чтобы оценить, какой адсорбционный участок является предпочтительным, использовалось СТМ-изображение высокого разрешения, которое показывает четкую структуру димеров на поверхности Si(100)- $2\times 1$  и адсорбированные на ней молекулы  $C_{60}F_{18}$  [338]. На рис. 4.23 проведено несколько линий вдоль направления (011) (параллельно оси димеров Si-Si) в области адсорбированной изолированной молекулы  $C_{60}F_{18}$ . Из этой схемы ясно видно, что центр молекулы расположен точно в углублении между двумя рядами димеров. Поэтому наиболее вероятно, что участок адсорбции, окруженный четырьмя димерами, является наиболее предпочтительным для адсорбции отдельных молекул  $C_{60}F_{18}$  [339]. Латеральный размер наблюдаемых с помощью СТМ молекул  $C_{60}F_{18}$  составляет 20 Å, что легко оценить, потому что расстояние между смежными димерами в ряду хорошо известно и равно 3.84 Å. Экспериментальное значение латерального размера молекулы больше, чем реальное, поскольку СТМ-изображение представляет собой свертку электронной плотности состояний образца и зондирующего острия.



**Рис. 4.24.** Нормированная туннельная проводимость, измеренная над монослойным покрытием  $C_{60}F_{18}$  поверхности  $(2\times 1)$ -Si(100).

Спектр нормированной туннельной проводимости, измеренный над участком поверхности, содержащем монослой молекул  $C_{60}F_{18}$ , представлен на рис. 4.24. Шесть различных пиков четко различаются в диапазоне напряжения смещения от -4.0 В до +4.0 В. Существуют три максимума при отрицательном напряжении смещения (-3.6 В, -1.6 В; -0.6 В) и три максимума при положительном напряжении образца (0.5 В, 1.8 В, 2.8 В) [340]. Максимум при -0.6 В, скорее всего, отвечает за  $\pi$ -связывающее состояние электронной структуры  $(2\times 1)$ -Si(100) [341]. Наличие антизвязывающего

$\pi^*$ -состояния может быть замаскировано состоянием LUMO (0.5 В) адсорбированной молекулы  $C_{60}F_{18}$ . В этом случае ширина поверхностной запрещенной зоны для  $(2 \times 1)$ -Si(100) составляет  $\sim 1$  эВ, в соответствии с [342]. Относительная интенсивность этих пиков обычно согласуется между измерениями и всегда имеет меньшее значение, чем интенсивность других наблюдаемых максимумов. Два других пика при отрицательном напряжении образца при -1.6 В и при -3.6 В соответствуют НОМО и НОМО-1 молекулы  $C_{60}F_{18}$ . Эти значения согласуются с данными работы [343], где значения 1.8 эВ и 3.2 эВ для уровней НОМО и НОМО-1, соответственно, были получены с помощью фотоэлектронной спектроскопии. Небольшие различия в наблюдаемых значениях обусловлены влиянием подложки. В [343] авторы использовали тонкий слой  $SiO_2$  как для предотвращения химического взаимодействия фуллеренов с подложкой Si, так и для избежания вклада сигнала подложки в верхнюю часть спектров валентных зон. Пики при 1.8 эВ и 2.8 эВ, по-видимому, отвечают за уровни LUMO + 1 и LUMO + 2 соответственно. Наблюдаемый зазор НОМО-LUMO равен 2.1 эВ, что полностью соответствует расчетному значению 2.1 эВ (рис. 4.25) [344].



**Рис. 4.25.** Вычисленная плотность электронных состояний для изолированной и адсорбированной на поверхности  $(2 \times 1)$ -Si(100) молекулы  $C_{60}F_{18}$ .

На рис. 4.25 показана вычисленная плотность электронных состояний для изолированной и адсорбированной на поверхности  $(2 \times 1)$ -Si(100) молекулы  $C_{60}F_{18}$ . Из полученных результатов можно также заключить, что ширина запрещенной зоны между НОМО-LUMO адсорбированной молекулы уменьшается по сравнению с изолированной молекулой. Из наблю-

даемых СТС спектров и расчетных результатов можно заключить, что электронная структура фторфуллеренов очень чувствительна к взаимодействию с подложкой.

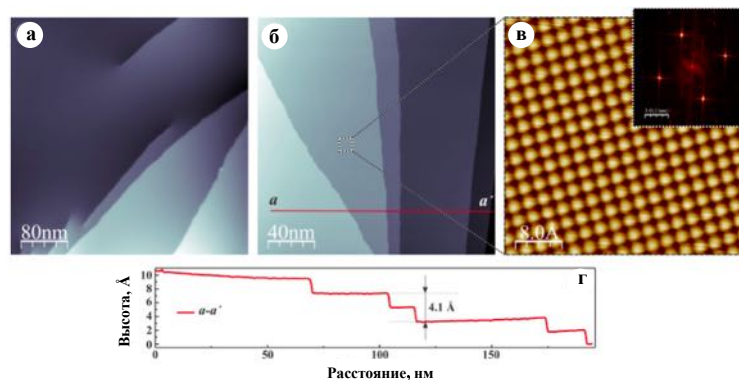
#### 4.4.3. Краткие выводы.

1. Проведенные СТМ/СТС измерения и *ab initio* вычисления плотности электронных состояний показали, что молекула  $C_{60}F_{18}$  ориентирована атомами фтора по направлению к поверхности кремния. Было обнаружено, что энергия связи молекулы на поверхности Si(100) превосходит значение, характерное для поверхности Si(111). Расчетная энергия адсорбции составляет  $\sim 12.1$  эВ.
2. Экспериментально обнаружено, что адсорбированные  $C_{60}F_{18}$  молекулы расположены во впадинах между рядами димеров, занимая участок адсорбции, окруженный четырьмя димерами поверхности  $(2 \times 1)$ -Si(100). Из наблюдаемых СТС спектров и рассчитанной плотности электронных состояний можно заключить, что ширина запрещенной зоны между НОМО-LUMO адсорбированной молекулы уменьшается по сравнению с изолированной молекулой.

### § 4.5. Адсорбция фуллеренов $C_{60}F_{18}$ на поверхности Cu(001)

#### 4.5.1. Введение

Успешная реализация архитектуры металлоорганических устройств требует детального изучения их морфологии на нанометровых масштабах, а также электронных свойств, таких как выравнивание энергетических электронных зон органической молекулы и металла и перенос заряда на границе раздела. Благодаря своим удивительным физическим (высокий электрический дипольный момент  $d > 9$  Д) и геометрическим свойствам (18 атомов фтора связаны только с одной полусферой молекулы  $C_{60}$ ), полярная молекула  $C_{60}F_{18}$  является наиболее привлекательным материалом среди фторированных фуллеренов для роста тонких органических пленок на металлических поверхностях. Детальное исследование структурных и электронных свойств тонких пленок фторфуллеренов (в частности,  $C_{60}F_{18}$ ), адсорбированных на металлических поверхностях, считается необходимым



**Рис. 4.26.** (а, б) СТМ-изображения заполненных электронных состояний образца ( $V_t = -1.0$  В,  $I_t = 0.1$  нА) поверхности  $\text{Cu}(001)$ . (в) СТМ изображение высокого разрешения ( $V_t = -5$  мВ,  $I_t = 0.1$  нА) поверхности  $\text{Cu}(001)$ . Вставка в (в) показывает двумерный Фурье образ СТМ-изображения, показанного на (в). (г) Профиль поверхности, измеренный вдоль красной сплошной линии  $aa'$ , показанной на (б).

для дальнейших достижений в области развития органической наноэлектроники. Тем не менее, до сих пор только ограниченное число исследований [345–347] было посвящено этой проблеме. Более того, вопросы, связанные с устойчивостью фторированных фуллеренов на металлических поверхностях, до сих пор не изучены. Кроме того, исследование фторфуллеренов представляет интерес с точки зрения эффективного и безопасного источника фтора как адсорбата. В этом смысле изучение поведения фторифуллеренов на поверхности металлов может создать условия для детального изучения процесса фторирования. На теперешний момент имеются данные по изучению адсорбции галогенов Cl [348–351], Br [352–354], I [355, 356] на металлах, в то время время, как структурные превращения поверхности, вызванные адсорбцией самого активного галогена F, до сих пор не изучены.

#### 4.5.2. Условия и детали эксперимента

Все СТМ измерения проводились в условиях сверхвысокого вакуума (базовое давление около  $4 \times 10^{-11}$  мбар) при комнатной температуре с использованием вольфрамовых острий, которые очищались *in situ* в сверхвысоковакуумной камере путем их нагрева до 1800 К с целью удаления поверхностного оксида и загрязнений [339, 357]. Качество зондирующих острий регулярно проверялось путем получения изображений с атомным разрешением поверхности  $\text{Cu}(001)$  (рис. 4.26).

СТМ-изображения были получены в режиме постоянного тока. На-

пряжение смещения  $V_t$  в туннельном контакте характеризует потенциал образца относительно виртуально заземленного туннельного острия. Обработка изображений была выполнена с использованием программы Nanotec WSxM [358]. Очистка монокристалла Cu(001) (чистота 99,9999%) производилась в условиях сверхвысокого вакуума с помощью повторных циклов бомбардировки ионами  $Ar^+$  при 1 кэВ и отжига при 820 К в течение 2-3 часов, что приводило к образованию широких (около 500 нм) бездефектных террас, разделенных моноатомными ступенями (рис. 4.26(а),(б)). Молекулы  $C_{60}F_{18}$  были нанесены на чистую поверхность Cu(001) при комнатной температуре с использованием ячейки Кнудсена. Давление в сверхвысоковакуумной камере во время осаждения составляло  $1.8 \times 10^{-10}$  мбар. Скорость осаждения равнялась 0.03 ML/мин. Здесь 1 монослой (1 ML) определяется как число молекул, образующих плотноупакованный монослой фторированного фуллерена на поверхности Cu(001). Структурные и электронные свойства молекул фторфуллеренов на поверхности Cu(001) изучались с применением вычислений на основе теории функционала плотности (DFT) с использованием пакета программ для моделирования описанного в работах [359, 360]. Электронно-ионные взаимодействия были представлены с использованием метода присоединенных проекционных волн [361]. Энергии обмена и корреляции были рассчитаны в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) [328]. Для расширения волновой функции и оптимизации структуры кинетические энергии плоской волны ограничивались значением 400 эВ. Поверхностная суперъячейка  $6 \times 6$  была построена из элементарной ячейки поверхности Cu(001). Поверхность Cu была смоделирована с использованием трех слоев для размещения 108 атомов Cu в суперъячейке. Одна молекула  $C_{60}F_{18}$  была осаждена на поверхность Cu(001) в пределах этой суперъячейки. Для ионной оптимизации зона Бриллюэна суперъячейки отображалась  $\Gamma$ -точкой. Расчеты самосогласованного поля проводились до тех пор, пока абсолютное значение силы на каждом ионе не уменьшалось до величины менее  $10 \text{ мэВ}/\text{\AA}$ .

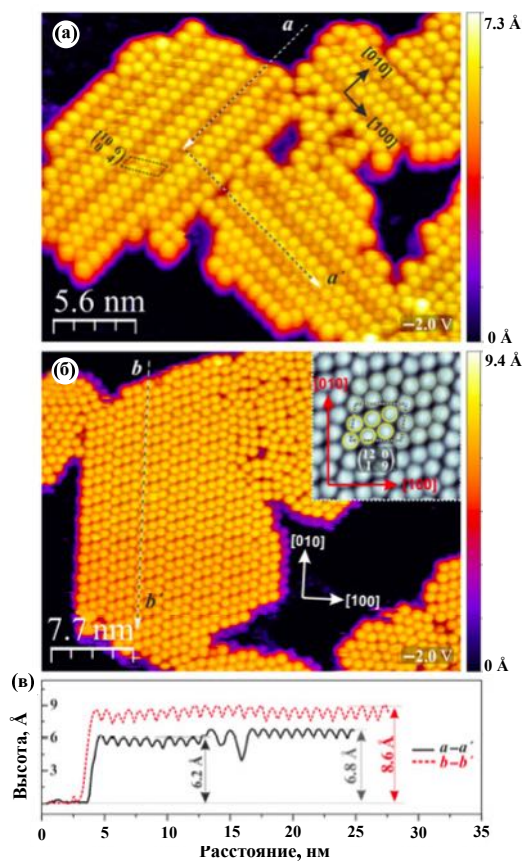
#### 4.5.3. Исследование молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности Cu(001)

Двумерные (2D) островки молекул фуллеренов с упорядоченной структурой были образованы в результате осаждения субмонослоя  $C_{60}F_{18}$  на поверхности Cu(001) при комнатной температуре без термического от-

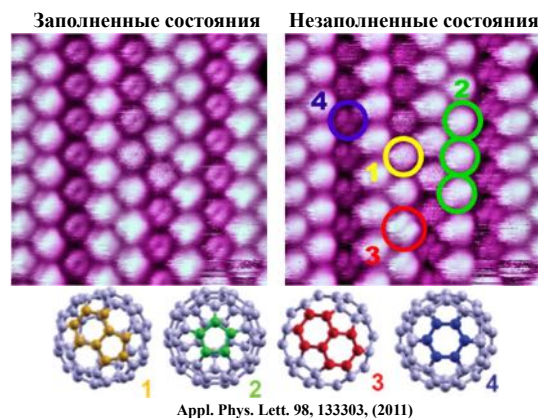


жига. Интригующим аспектом этого наблюдения является образование двух разных типов самоорганизованных молекулярных островков в зависимости от степени начального покрытия. Первый тип молекулярных островков состоял только из чистых  $C_{60}$  молекул на поверхности  $Cu(001)$  и был получен, когда степень молекулярного покрытия  $C_{60}F_{18}$  не превышала значения 0.3 ML. Островки второго типа состояли из молекул фторфуллеренов и могли быть получены, когда степень молекулярного покрытия превышала 0.5 ML. На рис. 4.27(а) показана хорошо известная плотноупакованная структура молекул  $C_{60}$  с  $(10,6) \times (0,4)$  поверхностной элементарной ячейкой [362].

Образование упорядоченной однослойной пленки, имеющей полосатую структуру, ориентированную вдоль направлений  $[010]$  или  $[100]$  с двумя различными молекулярными конфигурациями [363], объясняется реконструкцией отсутствующего ряда поверхности  $Cu$  [364]. Высота изображения наблюдаемой молекулярной структуры оценивалась по профилю поверхности **aa'**, показанному на рис. 4.27(в). Было обнаружено, что высота ярких (тусклых) молекул на СТМ-изображении равна  $6.8 \pm 0.3 \text{ \AA}$  ( $6.2 \pm 0.3 \text{ \AA}$ ) соответственно. Результаты топографических СТМ-изображений хорошо согласуются с результатами предыдущих исследований [364], в которых адсорбция молекул  $C_{60}$  на  $Cu(100)$  изучалась с помощью СТМ и рентгеновской фотоэлектронной дифракции. Небольшое расхождение значения высоты молекулярного островка  $C_{60}$  с данными, полученными в работе [364] (разность  $\sim 0.4 \text{ \AA}$ ), объясняется зависимостью высоты молекулы от напряжения смещения туннельного перехода в топографических СТМ-изображениях. Подробный анализ экспериментальных СТМ-изображений высокого разрешения (рис. 4.28) показывает, что молекулы, наблюдаемые в пределах площади 2D-островков, ничем не отличаются от молекул  $C_{60}$ , осажденных на поверхности  $Cu(001)$ . СТМ-изображения незаполненных электронных состояний полностью распавшихся молекул фторфуллерена  $C_{60}F_{18}$  хорошо соответствуют СТМ изображениям незаполненных электронных состояний молекул  $C_{60}$ , представленным в работе [365]. На СТМ-изображении наблюдаются 4 различных конфигурации молекул фуллерена  $C_{60}$ , в зависимости от их ориентации по отношению к подложке  $Cu(001)$  (рис. 4.28). На рис. 4.27(б) показан второй тип самоорганизованных двумерных молекулярных островков, которые были получены при более высокой степени покрытия ( $>0.5 \text{ ML}$ ). Структура этих двумерных



**Рис. 4.27.** Самоорганизованные двумерные молекулярные островки, образованные в результате осаждения молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхность  $Cu(001)$ . (а) Топографическое СТМ-изображение островка из молекул  $C_{60}$ , образованного на поверхности  $Cu(001)$  при молекулярном покрытии 0.28 ML. (б) Топографическое СТМ-изображение островков фторфуллеренов, образованных на поверхности  $Cu(001)$  при молекулярном покрытии 0.5 ML. Вставка: детальное изображение фторфуллеренов, упакованных в структуру  $(12,0) \times (1,9)$ . (в) Профили высоты, взятые вдоль пунктирных стрелок  $aa'$  и  $bb'$ , указанных на изображениях (а) и (б), соответственно. Элементарные поверхностные ячейки  $(10,6) \times (0,4)$  и  $(12,0) \times (1,9)$  обозначены пунктирными черными прямоугольниками на (а) и черно-белыми параллелограммами на вставке на (б) соответственно. Элементарная ячейка  $(12,0) \times (1,9)$  состоит из шести молекул фторфуллеренов, обозначенных желтыми кружками на вставке на изображении (б). Основные кристаллографические направления и напряжение туннелирования  $V_t$  указаны для каждого изображения. Туннельный ток равен 30 pA.



**Рис. 4.28.** Трансформация молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхности  $Cu(001)$ . Желтые (1), зеленые (2), красные (3) и синие (4) круги обозначают молекулы фуллеренов с различной ориентацией относительно поверхности  $Cu(001)$ .

островков сильно отличается от островков, состоящих из молекул  $C_{60}$ . Во-первых, тусклые и яркие ряды, характерные для роста молекул  $C_{60}$  на поверхности  $Cu(001)$ , полностью исчезают, все молекулы фуллеренов в 2D-островках имеют одинаковую высоту. Определенная из СТМ изображений высота двумерных молекулярных островков в этом случае равна  $8.6 \pm 0.3 \text{ \AA}$  (рис. 4.27(в)) и превосходит характерное значение для островков, состоящих из молекул  $C_{60}$ . Во-вторых, самоорганизованная молекулярная структура в 2D-островках также изменилась. Вместо плотноупакованных молекул с периодичностью поверхности  $(10,6) \times (0,4)$  в двумерных островках можно наблюдать несколько типов метастабильных структур. Эволюция их упаковки зависела от времени, прошедшего с момента осаждения молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхность  $Cu(001)$ . Первоначально преобладала структура упаковки  $(12,0) \times (1,9)$ . Затем эта структура трансформировалась в гексагональную  $(4,2) \times (0,4)$  структуру с той же высотой, и наконец, в хорошо известную структуру упаковки  $C_{60}$   $(10,6) \times (0,4)$ . Таким образом, можно заключить, что второй тип островков первоначально был образован молекулами фторфуллеренов, которые медленно распадались (теряя атомы фтора) на поверхности  $Cu(001)$  с течением времени, приводя в конечном итоге к образованию двумерных молекулярных островков, состоящих из молекул чистого  $C_{60}$ . Скорость распада молекул фторфуллеренов на поверхности  $Cu(001)$  определялась, главным образом, начальным покрытием молекул  $C_{60}F_{18}$  и могла варьироваться от нескольких минут до нескольких дней [366, 367].

Для понимания динамики распада молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхности

Cu(001) была проведена серия *ab initio* расчетов, выполненных на основе теории функционала плотности, для различных ориентаций молекул  $C_{60}F_{18}$  относительно подложки (рис. 4.29(a)) в пределах выбранной ячейки. Учитывая сложную структуру и сильную асимметрию молекул  $C_{60}F_{18}$ , были изучены три различные ориентации:

(I) атомы F в молекулах  $C_{60}F_{18}$  направлены на поверхность (модель (1) на рис. 4.29(a)),

(II)  $C_{60}F_{18}$  молекулы, ориентированные боком (модель (2) на рис. 4.29(a)),  
и

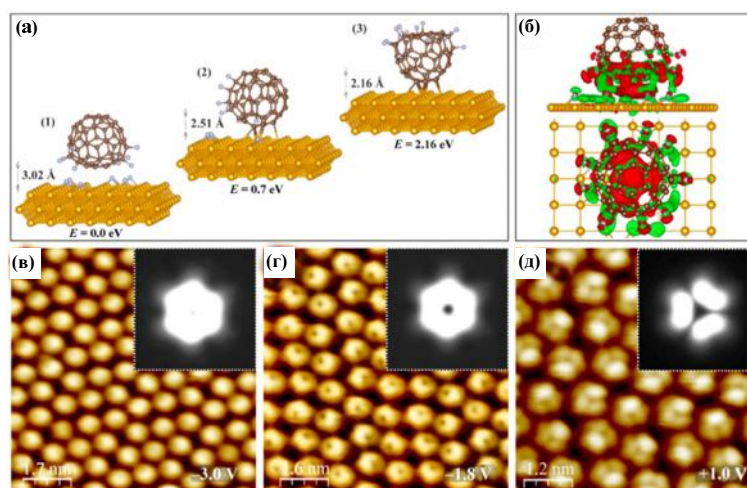
(III) F-атомы в молекулах  $C_{60}F_{18}$  направлены от поверхности (модель (3) на рис. 4.29(a)).

Расчеты показали, что равновесная конфигурация с наименьшей энергией реализуется, когда атомы F в молекулах  $C_{60}F_{18}$  направлены к поверхности (модель (1) на рис. 4.29(a)), и шесть атомов F отделяются от исходной молекулы фторированного фуллерена:



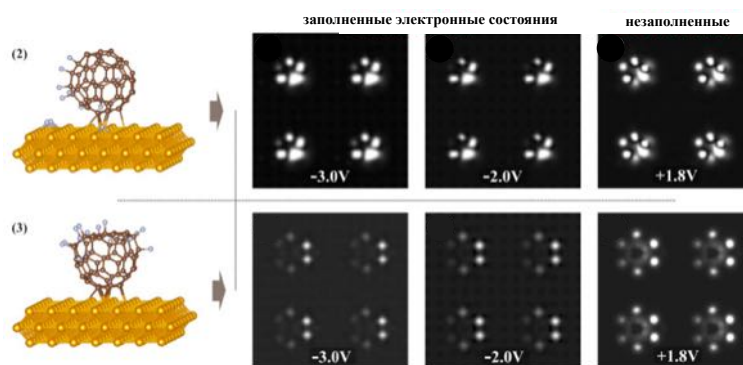
Высота молекулы  $C_{60}F_{12}$  на поверхности Cu(001) в этом случае больше, чем для молекулы  $C_{60}F_{18}$ , ориентированной боком (модель (2) на рис. 4.29(a)).

Молекула  $C_{60}F_{12}$  расположена над атомами фтора, покинувшими молекулу  $C_{60}F_{18}$  и адсорбированными на поверхности Cu(001). Были проведены расчеты для молекулы  $C_{60}F_{12}$ , расположенной над поверхностью Cu(001), полностью покрытой атомами фтора (с 18 атомами фтора в суперъячейке). Энергия адсорбции, вычисленная в рамках обобщенного градиентного приближения, была пренебрежимо малой из-за отталкивания между атомами F, расположенными на молекуле  $C_{60}$  и на поверхности Cu(001). Поэтому можно утверждать, что молекула  $C_{60}F_{12}$  слабо связана с частично покрытой фтором поверхностью, которая возникает в результате адсорбции  $C_{60}F_{18}$  на Cu(001). Это слабое взаимодействие также указывает на возможность миграции молекулы  $C_{60}F_{12}$  на поверхности Cu(001) с дальнейшим отсоединением атомов F при низких степенях покрытия. Рассчитанное значение энергии связи атома F на поверхности Cu(001) равно 4.21 эВ, что хорошо согласуется с приведенным ранее значением (4.22 эВ) [368]. Однако это значение значительно выше, чем 3.50 эВ на атом фтора, когда 18 F-атомов адсорбируются на фуллерене  $C_{60}$ . Поэтому отсоединение атомов F от фторированных фуллеренов является энергетически выгодным. В случае, когда молекулы  $C_{60}F_{18}$  ориентированы боком по отношению к



**Рис. 4.29.** (а) Рассчитанные атомные структуры для трех различных ориентаций молекул  $C_{60}F_{18}$ , адсорбированных на поверхности  $Cu(001)$ . Поверхность представлена тремя слоями с суперъячейкой, содержащей 108 атомов  $Cu$ . Энергии заданы относительно наименьшей энергии, характерной для (стабильной) конфигурации (1), в которой атомы фтора указывают на поверхность. На (а) указано расстояние между адсорбированной молекулой и поверхностью для различных конфигураций. (б) Избыток и дефицит заряда  $\Delta\rho = \rho_{Cu(001):[C_{60}F_{12}+6F]} - \rho_{Cu(001):C_{60}F_{12}} - \rho_{Cu(001):6F}$  показаны для адсорбированной молекулы фторфуллерена на  $Cu(001)$  в конфигурации (1). Для ясности приведены вид сбоку и вид сверху (верхнее и нижнее изображения соответственно). Красная (зеленая) цветовая изоповерхность (значение  $0.005 e^-/\text{\AA}^3$ ) представляет собой избыток (дефицит) заряда после адсорбции. Существует избыточный заряд вокруг атомов  $F$  и дефицит заряда между молекулой и поверхностью. (в), (г) СТМ-изображения заполненных электронных состояний с высоким пространственным разрешением и (д) СТМ-изображение незаполненных электронных состояний молекулярной пленки фторфуллерена на поверхности  $Cu(001)$ . Соответствующие вычисленные изображения молекулы в конфигурации (1) для заполненных электронных состояний показаны на вставках (в) и (г) и изображения для незаполненных электронных состояний на вставке (д). На каждом экспериментальном и расчетном изображении (в)-(д) указано туннельное напряжение  $V_t$ . Туннельный ток равен 20 пА.

поверхности (см. модель (2) на рис. 4.29(а)), три F атома покидают молекулу и взаимодействуют с поверхностью. Энергия этой конфигурации оказывается на 0.7 эВ выше, чем у конфигурации (1). Энергия связи молекулы  $C_{60}F_{15}$  вместе с тремя атомами F на поверхности Cu(001) на 1.64 эВ выше, чем у свободной молекулы  $C_{60}F_{18}$ . Конфигурация молекулы, показанная на рис. 4.29(а) (модель (3)), является наименее благоприятной. В этом случае все атомы F в молекуле  $C_{60}F_{18}$  направлены от поверхности и не взаимодействуют с Cu(001). Энергия этой конфигурации на 2.16 эВ выше, чем у конфигурации (1). Было установлено, что расстояния между молекулой фторфуллерена и поверхностью Cu(001) для конфигураций (1)-(3) составляют 3.02, 2.51 и 2.16 Å соответственно (см. 4.29(а)). Наибольшее расстояние было получено для конфигурации (1). Это связано с тем, что в этом случае молекула фторфуллерена имела косвенный контакт с поверхностью Cu(001), что видно из появления в этом случае отдельных атомов фтора на поверхности. Такие атомы не наблюдались в конфигурациях (2) и (3), где образовывалась связь C-Cu с типичными длинами связей 2.1 и 2.2 Å соответственно (аналогично  $C_{60}$  на поверхности Cu(001)). Этот результат соответствует общей тенденции, что профиль поверхности над молекулами фторфуллерена, полученный из СТМ-изображения, выше, чем профиль, измеренный над молекулами  $C_{60}$  на поверхности Cu(001), как показано на рис. 4.27(в). Более того, разница между высотами молекул фторфуллеренов и  $C_{60}$  возрастает, если учитывать реконструкцию отсутствующего ряда на поверхности Cu(001) при формировании молекулярного островка  $C_{60}$  [364]. На рис. 4.29(б) показана разность плотностей заряда объединенной системы (молекула  $C_{60}F_{12} + 6F$  на поверхности Cu(001)) и суммы плотностей зарядов для  $C_{60}F_{12} + 6F$  и Cu(001). Показаны два вида (вид сбоку на верхнем изображении и вид сверху на нижнем изображении), где изоповерхности, изображенные красным и зеленым цветом, представляют собой избыток (положительная разность) и дефицит (отрицательное значение разности зарядовых плотностей) заряда, соответственно. Уровень плотности для поверхности равного заряда был выбран равным  $0.005 \text{ e}/\text{Å}^3$ . Приведенные результаты показывают, что на молекуле  $C_{60}F_{12}$  вблизи атомов F наблюдается избыточный заряд, а дефицит заряда (поляризационный заряд) имеет место на границе раздела молекулы с поверхностью. Предложенный поэтапный распад молекул  $C_{60}F_{18}$  был проверен путем моделирования электронных свойств  $C_{60}F_{12}$  на поверхности Cu(001), то есть



**Рис. 4.30.** Смоделированные СТМ-изображения молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхности  $Cu(001)$  при различных значениях напряжения смещения: (2)  $C_{60}F_{18}$  молекулы ориентированы в боковом направлении и (3) конфигурация, в которой все F-атомы молекулы  $C_{60}F_{18}$  направлены от поверхности. На каждом рассчитанном изображении указано напряжение смещения,  $V_t$ .

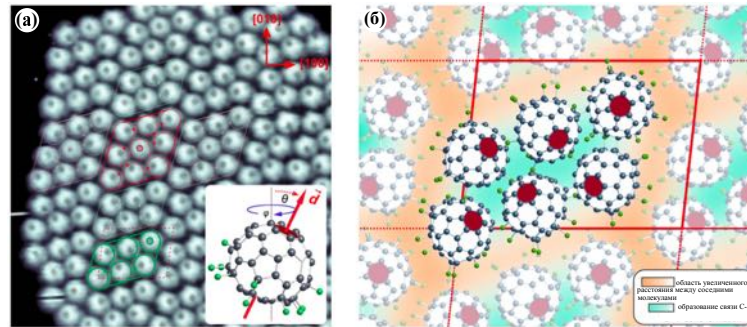
путем получения соответствующих топографических СТМ-изображений постоянного тока. Моделируемые СТМ-изображения были получены с помощью приближения Терсоффа-Хаманна [250, 369] при расстоянии между зондирующим острием СТМ и верхней точкой молекулы, равным  $2\text{Å}$ . На рис. 4.29(в)-(д) показаны экспериментальные СТМ-изображения заполненных и незаполненных электронных состояний. Вставки на рис. 4.29(в)-(д) показывают рассчитанные топографические СТМ-изображения постоянного тока для молекул фторфуллеренов на поверхности  $Cu(001)$ . Все изображения были получены для конфигурации (1), когда атомы F были направлены к поверхности. Изображения для конфигураций (2) и (3), показанные на рисунке 4.30, не согласуются с экспериментальными данными.

СТМ-изображения заполненных электронных состояний (рис. 4.29(в),(г)) системы  $C_{60}F_{12}/Cu(001)$  показывают регулярные расположения ярких пятен со средним расстоянием  $10.3\text{Å}$  между ними. В изображениях заполненных электронных состояний в диапазоне напряжений смещения от  $-1.5$  до  $-2.2$  В на этих ярких пятнах можно было наблюдать небольшие темные точки как для экспериментальных, так и для рассчитанных изображений (рис. 4.29(г)). Для значений туннельного напряжения смещения ( $V_t < -2.2$  В) наличия темных точек не наблюдалось (рис. 4.29(в)). СТМ-изображения незаполненных электронных состояний показывают структуру трилистника (рис. 4.29(д)), которая хорошо согласуется с вычисленными СТМ-изображениями (вставка на рис. 4.29(д)). Исходя из вычисленных изображений, появление темных точек в изображениях заполненных электронных состояний (рис. 4.29(г))

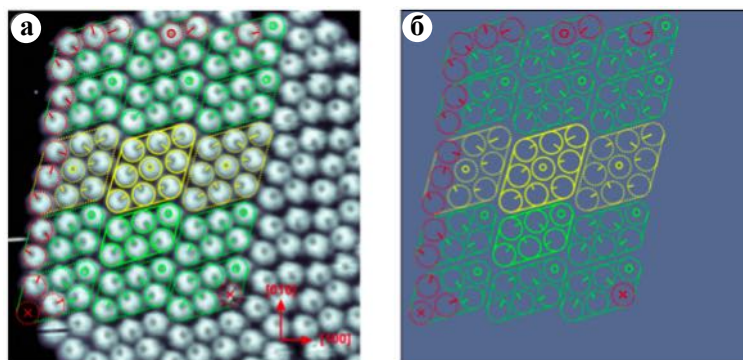
и трилистника в изображениях незаполненных электронных состояний (рис. 4.29(д)) можно непосредственно отнести к верхнему гексагональному кольцу и трем верхним пентагональным кольцам молекулы  $C_{60}F_{12}$ , соответственно. Однако следует отметить, что для экспериментальных изображений (рис. 4.29(г), (д)) можно было четко наблюдать некоторую асимметрию отдельных молекул фторфуллерена. В СТМ-изображениях заполненных электронных состояний (рис. 4.29(г)) темные точки на ярких пятнах отклонялись от центра в различных направлениях, а в СТМ-изображениях незаполненных электронных состояний (рис. 4.29(д)) один лепесток трилистников всегда был более интенсивным, чем два других, в отличие от расчетных изображений, где была получена центросимметрическая структура  $C_{60}F_{12}/Cu(001)$  как для заполненных, так и для незаполненных электронных состояний. Эти расхождения можно объяснить тем фактом, что в построенной модели  $C_{60}F_{12}/Cu(001)$  не учитывалось взаимодействие ближайших соседей между адсорбированными молекулами фторфуллерена в реальных 2D-молекулярных островках на поверхности  $Cu(001)$ .

Молекулы фторфуллерена, расположенные в виде монослойной пленки, подвергаются двум конкурентным взаимодействиям: взаимодействию между молекулой и поверхностью и между молекулами. Для поддержания равновесия между этими взаимодействиями молекулы движутся, чтобы найти оптимальные участки адсорбции. Ввиду низкой энергии адсорбции молекулы могут вращаться для достижения наилучшего порядка упаковки в двумерных молекулярных островках. Эти результаты ясно показывают, что наиболее выгодным расположением молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхности  $Cu(001)$  является то, в котором F-атомы указывают на поверхность. Результаты также показывают, что взаимодействие приводит к отрыву атомов фтора от молекул фторфуллеренов. DFT расчеты показали, что атомы F, отделенные от молекулы  $C_{60}F_{18}$ , образуют буферный слой между  $C_{60}F_{12}$  и поверхностью  $Cu(001)$ . В то же время величина энергии адсорбции хемосорбированных атомов F на плотно упакованной металлической поверхности уменьшалась с увеличением степени покрытия из-за наличия отталкивающего электростатического взаимодействия. Это явление приводит к образованию на поверхности атомной газовой фазы [370, 371]. При высоких степенях молекулярного покрытия  $C_{60}F_{18}$  ( $> 0.5 ML$ ) частично разложившиеся молекулы фторфуллерена не имели прямого кон-





**Рис. 4.31.** Прецессия дипольного момента  $\mathbf{d}$   $C_{60}F_{12}$  в пределах элементарной ячейки  $(12,0) \times (1,9)$  внутри молекулярного островка. (а) Топографическое СТМ-изображение высокого пространственного разрешения ( $V_t = -1.8$  В,  $I_t = 18$  нА) молекулярного островка  $C_{60}F_{12}$  на поверхности  $Cu(001)$  имеет небольшие темные точки на ярких пятнах, которые смещены в разных направлениях из-за прецессии дипольных моментов отдельных молекул  $C_{60}F_{12}$ . Элементарная ячейка  $(12,0) \times (1,9)$  обозначена штриховым красным параллелограммом. Можно выделить группы из шести (зеленый контур) и девяти (красный контур) молекул  $C_{60}F_{12}$  с определенной структурой смещения темной точки. На вставке показано отклонение дипольного момента  $\mathbf{d}$  (красная стрелка) отдельных молекул  $C_{60}F_{12}$  от направлений нормали к поверхности (вертикальная черная ось) с изменением как полярного ( $\theta$ ), так и азимутального ( $\varphi$ ) углов. (б) «Ball-and-stick модель» молекул  $C_{60}F_{12}$ , упакованных в элементарную ячейку поверхности  $(12,0) \times (1,9)$  (красный параллелограмм), где дипольный момент  $\mathbf{d}$  каждой молекулы ориентирован таким образом, что верхний шестиугольник (темно-красный заполненный шестиугольник) смещается в разных направлениях, чтобы соответствовать рисунку в зеленом параллелограмме, показанном на (а). Оранжево-белый градиентный цвет обозначает область увеличенных расстояний между соседними молекулами из-за образования промежуточных связей С-*F* и наличия кулоновского отталкивающего взаимодействия *F-F*, тогда как сине-белая градиентная заливка представляет собой область образования кратчайших С-*F* расстояний между шестью соседними молекулами  $C_{60}F_{12}$ .



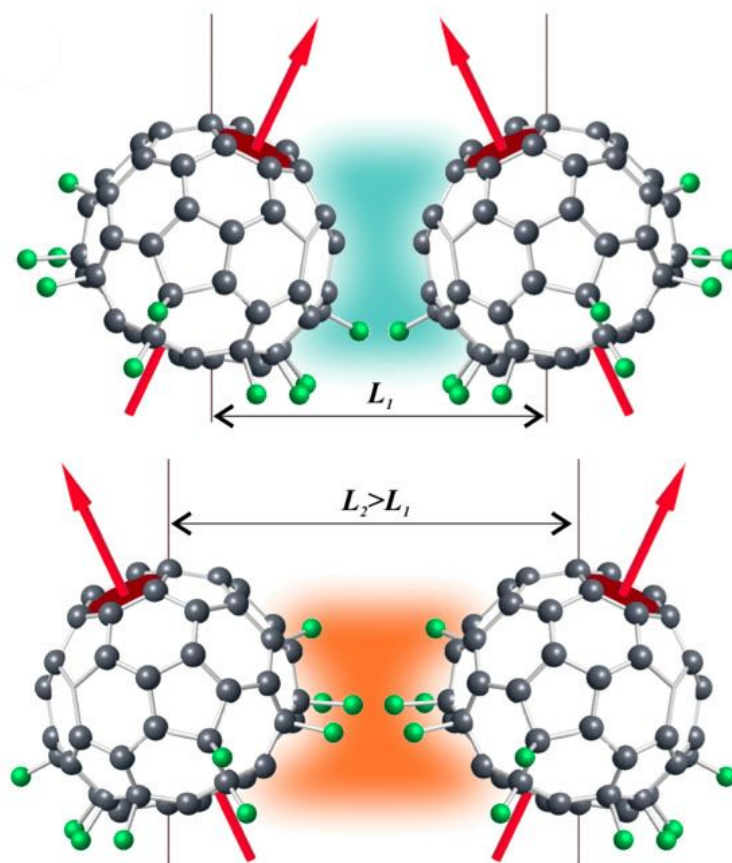
**Рис. 4.32.** Упорядочения молекул  $C_{60}F_{12}$  в двумерном островке на поверхности  $Cu(001)$ . (а) СТМ-изображение высокого разрешения молекулярного островка  $C_{60}F_{12}$ , показывающее образование отдельных групп, содержащих шесть (зеленый параллелограмм) и девять (желтый параллелограмм) молекул. Положение конкретного черного пятна внутри изображения молекулы фторфуллере́на (схематически представленное кружком) обозначено короткой линией внутри нее, показывающей смещение от центра изображения молекулы фторфуллере́на. Первоначальный зеленый/желтый контур, обозначенный сплошной линией, реплицируется на соседние аналогичные группы и обозначается контурами, изображенными пунктирными линиями. Малые кружки (зеленые, желтые, красные) внутри изображений молекул показывают положение конкретного темного пятна. Нарушение строгого упорядочения позиций конкретных темных пятен внутри групп, состоящих из шести и девяти молекул, обозначено красным цветом (а, б).

такта с  $Cu(001)$  благодаря наличию газовой фазы, что приводило к уменьшению взаимодействия молекулы с поверхностью. Таким образом, взаимодействие между молекулами  $C_{60}F_{12}$ , по-видимому, играет решающую роль в процессе роста монослойных пленок. Взаимодействие между сильно асимметричными молекулами  $C_{60}F_{12}$  с высокими дипольными моментами приводит к угловому моменту, вызывающему их наклон, т.е. отклонению их дипольных моментов от нормального направления к поверхности (см. вставку на рис. 4.31(а)). Анализ положений конкретных темных точек в СТМ-изображениях заполненных электронных состояний (рис. 4.29(г) и рис. 4.31(а)) показал, что наклон молекул  $C_{60}F_{12}$  связан как с полярным ( $\theta$ ), так и с азимутальным ( $\varphi$ ) углами (вставка на рис. 4.31(а)).

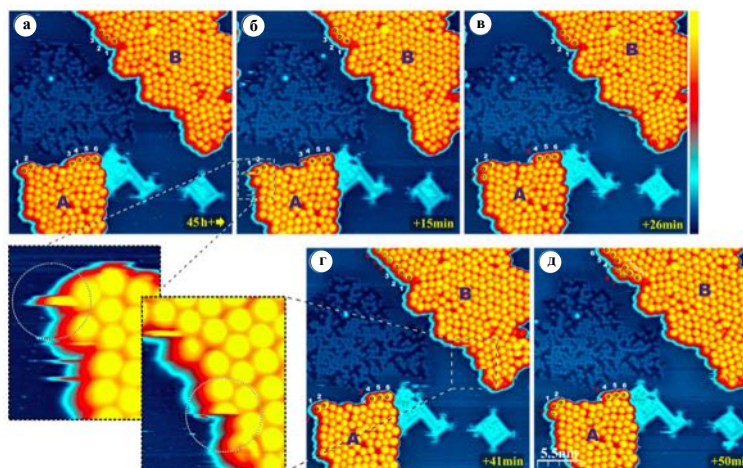
Видимое смещение конкретных темных точек в области поверхности, содержащей шесть молекул  $C_{60}F_{12}$  (зеленый сплошной контур на рис. 4.31(а)) в пределах элементарной ячейки поверхности  $(12,0) \times (1,9)$  (красная пунктирная линия параллелограмма на рис. 4.31(а)) создает строго заданный шаблон (рис. 4.32(а),(б)). Более того, в случае нарушения локального порядка может наблюдаться появление новых доменов, состоящих, например, из девяти молекул  $C_{60}F_{12}$  (красный сплошной контур на рис. 4.31(а)). Порядок упаковки этой структуры также имеет стро-

го определенный характер. Исключения можно отнести к границам двумерных островков (рис. 4.32(а),(б)). На рисунке 4.32 демонстрируется строгое упорядочение молекул  $C_{60}F_{12}$  в двумерных молекулярных островках. На рис. 4.32(а) показано экспериментальное топографическое СТМ-изображение, где четко определены группы, состоящие из шести (параллелограмм, нарисованный зеленой сплошной линией) или девяти (параллелограмм, нарисованный желтой сплошной линией) молекул. Для визуальной ясности каждая молекула  $C_{60}F_{12}$  внутри группы из шести или девяти молекул на рис. 4.32(а) обозначается кружком. Кроме того, в изображении каждой молекулы имеется черное пятно, положение которого смещено от центра молекулы фторированного фуллерена, и это показано короткой линией внутри каждого кружка в соответствии с перемещением. Выделенные участки поверхности (контур, обозначенный сплошной зеленой линией, для шести молекул в группе и контур, обозначенный желтой линией, для девяти молекул в группе), реплицируются на соседние аналогичные группы, и они обозначены пунктирными линиями зеленого/желтого цвета соответственно (рис. 4.32(а, б)). Как можно заметить из рис. 4.32, картина смещения конкретного внутреннего черного пятна на каждой молекуле, находящейся внутри групп, содержащих шесть или девять молекул, почти идентична, за исключением случаев, когда равновесная конфигурация нарушается краем молекулярного островка (молекулы показаны красными кружками) или отсутствием молекул фуллеренов (красный кружок с крестом внутри). Короткая линия внутри каждого кружка на рисунке рис. 4.32(а, б) представляет собой своего рода проекцию дипольных моментов (красных стрелок на рис. 4.33) отдельной молекулы на (001) поверхность. Если проекции дипольных моментов соседних молекул направлены друг на друга, значение отталкивающего кулоновского взаимодействия слабее по сравнению со случаем, когда проекционные компоненты дипольных моментов соседних молекул направлены в разные стороны (рис. 4.33). Это явление связано с расположением атомов фтора на молекулярном остове  $C_{60}$  (сине-белые и оранжево-белые заштрихованные области на рисунке 4.33).

Расстояние между соседними молекулами  $C_{60}F_{12}$  увеличивается с увеличением кулоновского отталкивания. Поэтому экспериментальное наблюдение отдельных групп, состоящих из шести или девяти молекул с увеличенным расстоянием между отдельными группами, выглядит разумным (рис. 4.31).



**Рис. 4.33.** «Ball-and-stick» модель двух соседних молекул  $C_{60}F_{12}$  с разной взаимной ориентацией дипольных моментов.

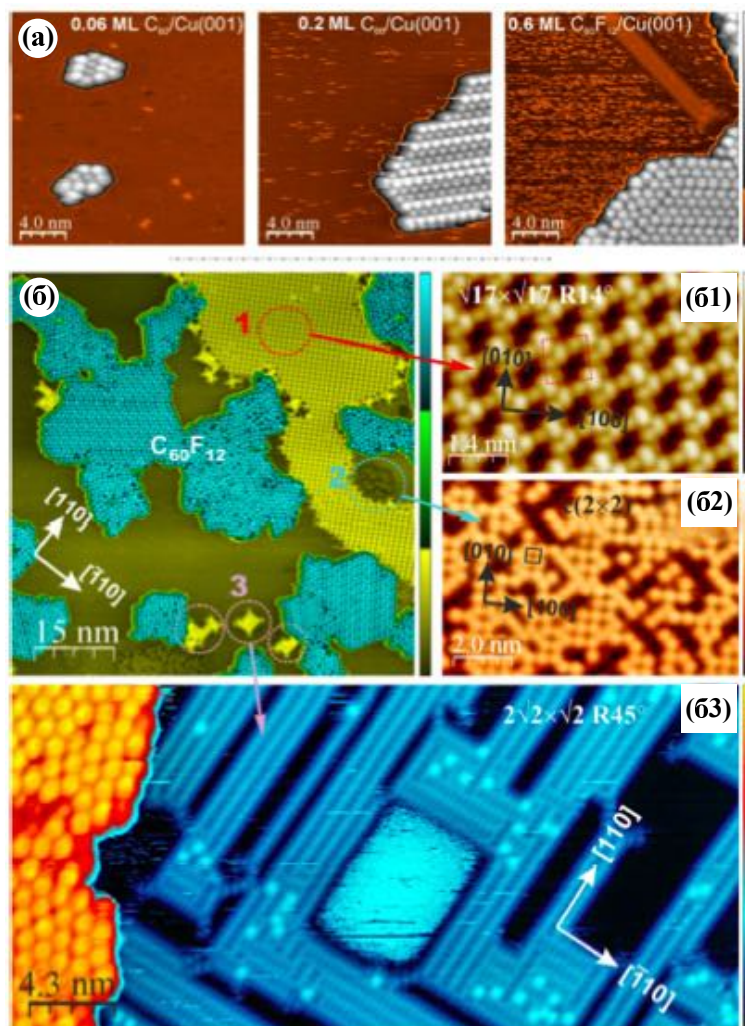


**Рис. 4.34.** Конструкция островков фторфуллеренов в реальном времени. (а-д) Временная последовательность СТМ-изображений заполненных электронных состояний ( $V_t = -2.0$  В,  $I_t = 40$  нА) одних и тех же молекулярных островков (А и В), эволюционировавших с течением времени. СТМ-изображения демонстрируют мобильность молекул  $C_{60}F_{12}$  на краях молекулярных островков, а также их рост путем присоединения новых молекул к краю островка. Увеличенные изображения области, заключенные в пунктирные прямоугольники на изображениях (б) и (г), четко указывают на скачкообразное движение фторфуллеренов в туннельном зазоре. Время записи СТМ-изображений, прошедшее после осаждения молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхность  $Si(001)$ , указано для (а), а для (б-д) показаны временные задержки относительно (а).

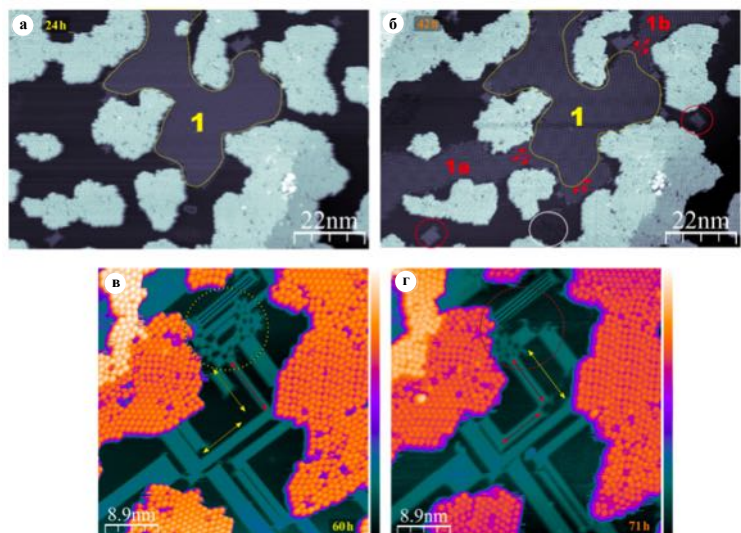
Рис. 4.34 демонстрирует слабое взаимодействие молекул фторфуллере-на с поверхностью путем наблюдения временной эволюции формы двумерных молекулярных островков. Также показано скачкообразное движение отдельных молекул под острием СТМ. Молекулы  $C_{60}F_{12}$ , лежащие в основном на краях двумерных молекулярных островков, могут присоединяться к краю островка или спонтанно покидать его с течением времени. Примеры такого движения показаны для двух молекулярных островков (А и В) на рисунке 4.34. Можно заметить, что молекула 3 островка А покидает свое исходное положение (рис. 4.34(а-в)), а молекула 7 присоединяется к краю молекулярного островка (рис. 4.34(б, в)). Позже молекула 7 покидает островок А (рис. 4.34(г)) и снова присоединяется (рис. 4.34(д)) к краю островка. Тщательный анализ молекулярной структуры островка В позволяет идентифицировать рост края путем присоединения последовательно дополнительных пяти молекул 4, 5, 6 (рис. 4.34(г)) и 7,8 (рис. 4.34(д)). Увеличенные изображения на рисунке 4.34(б, г) указывают на скачкообразное движение (черно-белые пунктирные круги) молекул фторфуллеренов непосредственно в туннельном зазоре. Как было установлено в проведенных экспериментах, благодаря потере атомов фтора молекулами фторфуллере-на  $C_{60}F_{18}$  на поверхности  $Cu(001)$  происходит формирование новых поверхностных структур (см. метки 1-3 на рис. 4.35(б)). Их возникновение можно было наблюдать примерно через 15 часов после начального осаждения молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхности  $Cu(001)$ . Наблюдались три типа новых структур: (1) поверхностная фаза ( $\sqrt{17} \times \sqrt{17}$ ) $R14^\circ$  (метка 1 на рис. 4.35(б)); (2)  $c(2 \times 2)$  подповерхностная фаза (метка 2 на рис. 4.35(б)) и (3)  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  поверхностная фаза (метка 3 на рис. 4.35(б)).

Зарождение этих новых структур происходило при молекулярном покрытии  $C_{60}F_{18}$  около 0.3 ML. Кроме того, при уровнях покрытия  $C_{60}F_{18}$ , превышающих значение 0.5 ML, наблюдались следующие особенности роста:

- (I) рост новых структур начался через некоторое время после осаждения;
- (II) значительный рост структуры (1) и появление центров зарождения для структур типов (2) и (3);
- (III) быстрый рост структур (2) и (3) с течением времени и преобразование структуры (1) в (3);
- (IV) прекращение дальнейшего роста с преобладанием структуры (3) (рис. 4.36).



**Рис. 4.35.** Фторсодержащая двумерная газовая фаза и двумерные конденсированные фазы на поверхности  $\text{Cu}(001)$ , индуцированные распадом  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ . (а) Топографические СТМ-изображения ( $V_t = -2.0$  В,  $I_t = 26$  нА) поверхности  $\text{Cu}(001)$  при разном ее покрытии молекулами  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ : 0.06, 0.2 и 0.6 ML слева направо, соответственно. «Телеграфный шум» на СТМ-изображениях, демонстрирующих 2D-газовую фазу, резко увеличивается с увеличением степени покрытия. (б) Крупномасштабные топографические СТМ-изображения новых поверхностных структур (1-3), вызванные ростом двумерной газовой фазы с течением времени: (1)  $(\sqrt{17} \times \sqrt{17})R14^\circ$  поверхностная фаза (обозначаемая как 1 на (б)); (2)  $c(2 \times 2)$  фаза (обозначенная как 2 на (б)) и (3)  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -F поверхностная фаза (обозначена как 3 на (б)). Во всех случаях туннельное напряжение  $V_t = -1.8$  В, а туннельный ток  $I_t = 16$  нА. Основные кристаллографические направления указаны на СТМ-изображениях.



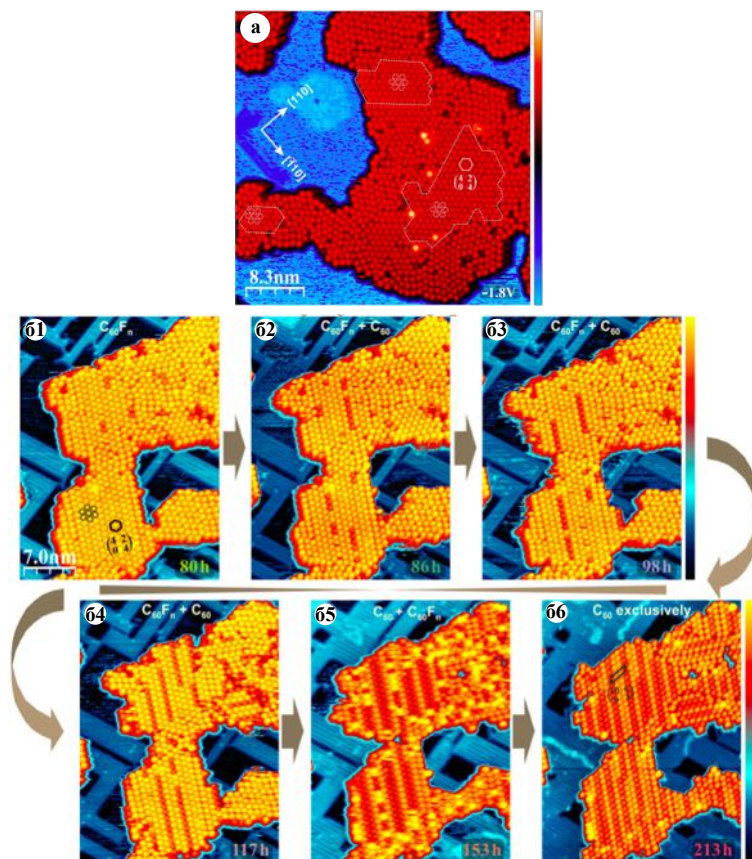
**Рис. 4.36.** Рост новых структур с течением времени после осаждения молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхность  $Cu(001)$ . (а, б) Топографические СТМ-изображения заполненных электронных состояний ( $V_t = -1.9$  В,  $I_t = 30$  нА) одной и той же площади поверхности, демонстрирующие присутствие молекулярных островков  $C_{60}F_{12}$  и увеличение  $F$ -индуцированной структуры  $(\sqrt{17} \times \sqrt{17})R14^\circ$  (метки 1 в (а) и 1а, 1б в (б)) со временем. Площадь, занимаемая поверхностной фазой  $(\sqrt{17} \times \sqrt{17})R14^\circ$ , резко возросла. Метки 1а и 1б указывают дополнительную область, занятую реконструкцией  $(\sqrt{17} \times \sqrt{17})R14^\circ$ . Стрелки показывают основные направления расширения поверхности  $(\sqrt{17} \times \sqrt{17})R14^\circ$ . (в, г) СТМ-изображения заполненных электронных состояний, показывающие рост и трансформацию структуры  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ . Описанные окружности и пунктирные стрелки указывают площадь поверхности с наиболее значительными изменениями фазы  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  во времени. Положение желтых (красных) стрелок в (в) соответствует распаду (росту) фазы  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ , в то время как красные (желтые) стрелки в (г) показывают рост (распад)  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  на тех же участках поверхности. Время регистрации СТМ-изображений, прошедшее после осаждения молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхность  $Cu(001)$ , указано для каждого СТМ-изображения.

Структуры (1) и (3) имели схожую высоту  $\sim 1.5$  Å и формировались на поверхности  $Cu(001)$ . В процессе роста структуры (2) верхний атомный слой поверхности  $Cu(001)$  был разрушен из-за механизма травления. Следует отметить, что шумовые особенности, связанные с 2D-газовой фазой **4.35**, все еще существовали на поверхности во время роста новых структур. Однако в последней структуре шумовые особенности не наблюдались. Более того, «телеграфный шум» уменьшался с ростом новых структур, и наконец его следы можно было найти только в очень ограниченных областях. Полученные СТМ-данные также позволяют сделать вывод о том, что форма молекулярных островков может быть значительно изменена с течением времени (например, см. рис. **4.36**(а, б)). Таким образом, исходя из экспериментальных данных, шумовые особенности на СТМ-изображениях можно связать с наличием 2D-газовой фазы на поверхности  $Cu(001)$ , а возникновение новых структур с 2D-конденсированной фазой.

На рис. **4.36** показаны СТМ-изображения, характеризующие изменения поверхности с течением времени после осаждения на поверхность Cu(001) молекул  $C_{60}F_{18}$ . Состояние поверхности через 24 часа после осаждения молекул  $C_{60}F_{18}$  показано на рис. **4.36**(а). Площадь, занятая индуцированной фтором структурой  $(\sqrt{17} \times \sqrt{17})R14^\circ$ , обозначенная пунктирной желтой линией на рисунке **4.36**(а), значительно возрастает после дополнительных 18 часов (рис. **4.36**(б)). Увеличение площади поверхности, занимаемой F-индуцированной структурой  $(\sqrt{17} \times \sqrt{17})R14^\circ$ , показано метками 1а и 1б. Красные стрелки на рисунке **4.36**(б) обозначают направления расширения структуры  $(\sqrt{17} \times \sqrt{17})R14^\circ$ . Зарождение новых F-индуцированных структур  $c(2 \times 2)$  и  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  (отмечены белыми и красными кругами соответственно, на рисунке **4.36**(б)) наблюдается спустя 42 часа после адсорбции молекул фторфуллерена. СТМ-изображения заполненных электронных состояний на рисунке **4.36**(в, г) показывают примеры дальнейшего роста и трансформации F-индуцированной  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  структуры с течением времени. Топографические СТМ-изображения (рис. **4.36**(в, г)) одной и той же площади поверхности были получены последовательно с разницей в 11 часов. Наиболее значительная трансформация структуры  $(\sqrt{17} \times \sqrt{17})R14^\circ$  в поверхностную фазу  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  происходит внутри пунктирной окружности (рис. **4.36**(в, г)). Одновременный рост и распад поверхностной фазы  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  наблюдается на площади поверхности, обозначенной стрелками на рисунке **4.36**(в, г). На рисунке **4.37**(а) показано СТМ-изображение двумерного островка, состоящего из молекул фторфуллеренов, через 70 часов после начального осаждения. Появление локального нарушения структуры упаковки  $(12,0) \times (1,9)$  хорошо заметно в пределах площади молекулярного островка. В то же время наблюдаются области, содержащие новую гексагональную  $(4,2) \times (0,4)$  упаковку, которые отмечены белыми пунктирными линиями на рисунке **4.37**(а).

Во время непрерывного роста новых структур плотность двумерной газовой фазы оставалась практически постоянной из-за продолжающегося распада молекул фторфуллерена. В то же время порядок упаковки на двумерных молекулярных островках полностью изменился на плотноупакованную гексагональную (рис. **4.37**(б1)), а видимая высота всех молекул в пределах двумерного островка оставалась такой же, как у молекул  $C_{60}F_{12}$  (рис. **4.27**(б), (в)). По-видимому, согласно расчетной конфигура-



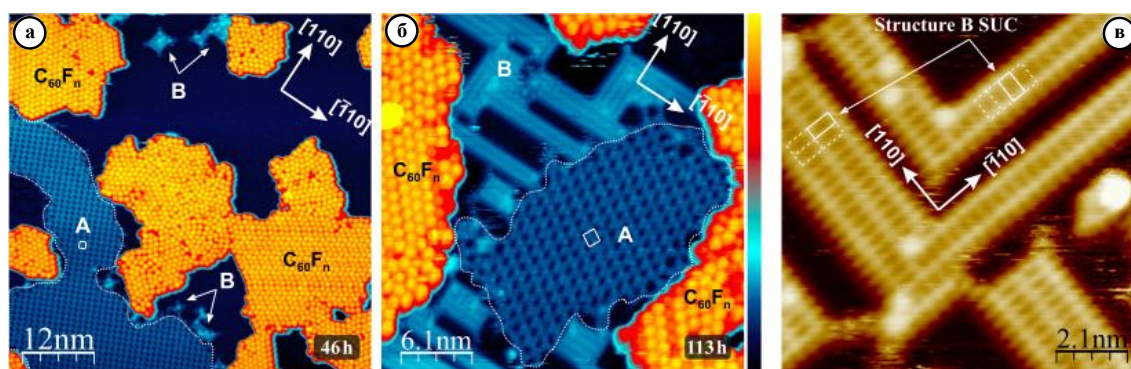


**Рис. 4.37.** Изменение порядка упаковки структуры внутри островка, содержащего молекулы  $C_{60}F_n$ , на поверхности  $Si(001)$  с течением времени. (а) Топографическое СТМ-изображение ( $V_t = -1.8$  В,  $I_t = 18$  нА) двумерного молекулярного островка во время дальнейшего распада молекул  $C_{60}F_n$ . Нарушение локального порядка начальной  $(12,0) \times (1,9)$  упаковки (рис. 4.37(б)) и возникновение нового гексагонального  $(4,2) \times (0,4)$  порядка упаковки. (б) Распад молекул фторфуллеренов  $C_{60}F_n$  в реальном времени на поверхности  $Si(001)$ . (б1) - (б6) Временная последовательность топографических СТМ-изображений двумерного молекулярного островка. Высота молекул относительно поверхности  $Si(001)$  имеет первоначальную тенденцию к уменьшению для отдельных молекул (б1) и (б2) с последующим их объединением в группы и ряды (б4) и (б3). (б5) Лавиноподобное уменьшение высоты большинства молекул. (б6) Конечная равновесная конфигурация фазы  $(10,6) \times (0,4)$  с яркими и тусклыми рядами, характерными для молекул  $C_{60}$ . Для СТМ-изображений (б1) - (б6) использовались значения туннельного напряжения  $V_t = -2.0$  В и туннельного тока  $I_t = 12$  нА. Время записи СТМ-изображений, прошедшее после осаждения  $C_{60}F_{18}$  на поверхность  $Si(001)$ , указано для каждого СТМ-изображения (б1) - (б6) в правом нижнем углу.

ции (1) (рис. 4.29(a)), каждая из молекул  $C_{60}F_{12}$  могла последовательно терять 12 атомов фтора. Это может являться причиной постоянной плотности двумерной газовой фазы в течение 100 часов после первого зарождения структур, связанных с десорбцией фтора (при молекулярном покрытии 0.6 ML). В случае, когда большинство атомов фтора покинули молекулы  $C_{60}F_{12}$ , но рост новых F-индуцированных структур продолжался, наблюдалось уменьшение высоты молекул относительно  $Cu(001)$  в пределах двумерных молекулярных островков на величину  $\sim 1.2$  Å. Вначале этот эффект был преобладающим для одиночных молекул (рис. 4.37(б1), (б2)), а впоследствии для групп и рядов молекул (рис. 4.37 (б3), (б4)). Заключительный этап показал лавиноподобное уменьшение высоты большинства молекул в двумерном островке (рис. 4.37(б5)) и полное преобразование плотноупакованной гексагональной  $(4,2) \times (0,4)$  упаковки в хорошо известную структуру  $(10,6) \times (0,4)$  с яркими и тусклыми рядами, обычно наблюдаемыми для молекулярных островков, состоящих из чистых молекул  $C_{60}$  (рис. 4.37(б6)). Окончательная конфигурация, состоящая из двумерных островков  $C_{60}$  и структур, индуцированных атомами фтора и расположенными между молекулярными островками, наблюдалась через 200 часов после осаждения  $C_{60}F_{18}$  на  $Cu(001)$  поверхность (при величине молекулярного покрытия равной 0.6 ML). Следует отметить, что при молекулярном покрытии 0.6 ML возникающие фтор-индуцированные структуры покрывали всю поверхность  $Cu(001)$  между двумерными молекулярными островками. В том случае, когда первоначально осажденные молекулы  $C_{60}F_{18}$  (при степени покрытия, равной 0.6 ML) на поверхности  $Cu(001)$  полностью распадались, покрытие фтора составляло 0.6 ML. Эти результаты хорошо согласуются с СТМ-изображением, показанным на рис. 4.37(б6), в котором вся поверхность занята молекулами  $C_{60}$  и F-индуцированными структурами.

Зависимость образующихся молекулярных островков (рис. 4.27(a), (б)) от степени начального покрытия может быть выяснена с учетом решающей роли двумерных газовых и конденсированных фаз в течение жизни молекул  $C_{60}F_n$ . При очень низких молекулярных покрытиях ( $< 0.2$  ML) шесть атомов F отделялись от каждой адсорбированной на поверхности молекулы фторфуллерена, что, по-видимому, недостаточно для образования 2D газовой фазы. В результате молекулы  $C_{60}F_n$  быстро теряли оставшиеся атомы фтора и образовывали островки, состоящие из молекул  $C_{60}$ .

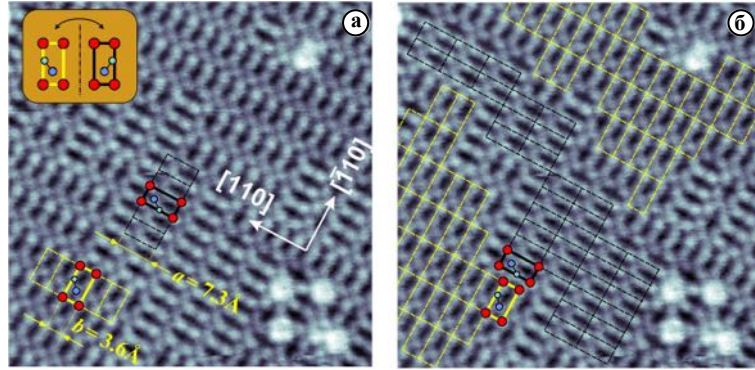
Концентрация атомов F на поверхности Cu(001) была недостаточно высокой для создания участков нуклеации новых F-индуцированных структур, атомы фтора локально взаимодействовали с Cu(001) (рис. 4.37(а)). В случае более высоких молекулярных покрытий (0.2-0.3 ML) двумерная газовая фаза формировалась только благодаря потере всех 18 атомов фтора от первой части адсорбированных молекул, что приводило к образованию смешанных островков, состоящих из  $C_{60}$  и  $C_{60}F_n$  молекул (рис. 4.37(б2)-(б5)). Затем молекулы  $C_{60}F_n$  продолжали распадаться со временем, создавая при этом чистые островки  $C_{60}$  и очень ограниченную площадь новых F-индуцированных структур (рис. 4.37(б6)). Результаты, полученные с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), по адсорбции молекул фторированного фуллерена на поверхности Cu(001), подтвердили отсоединение атомов F от остова  $C_{60}$  и последующее образование поверхностной фазы галогенида меди [372]. Наиболее интригующим фактом является возможность осуществления контролируемого роста F-индуцированных структур в зависимости от исходного покрытия поверхности молекулами фторфуллерена. РФЭС эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной камере с базовым давлением  $1 \times 10^{-10}$  мбар, оборудованной полусферическим анализатором Omicron EA 125 и источником рентгеновского излучения XR705 VG Microtech с двойным анодом. Для РФЭС измерений использовали возбуждение Mg  $K_\alpha$ . Все спектры РФЭС были получены при угле  $30^\circ$  градусов между электронным анализатором и плоскостью поверхности образца. Шкала энергии связи в РФЭС спектрах была откалибрована по положению пика Cu  $2p_{3/2} = 932.7$  эВ [373]. На рис. 4.38 представлена временная последовательность СТМ-изображений поверхности Cu(001) после нанесения на нее 0.6 монослоя молекул  $C_{60}F_{18}$ . Обозначения «А» и «В» на изображениях характеризуют площадь, занятую «переходной» структурой (структура А-типа) и структурой В-типа  $((2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ)$ , соответственно. Формирование структуры  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  на поверхности Cu(001) становится возможным в том случае, если приоритетными местами адсорбции атомов фтора являются «bridge»-участки, расположенные между fcc и hcp позициями. В этом случае движение атомов галогенов вдоль направления  $\langle 100 \rangle$  реализуется проще, чем вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  [374]. Вычисления с использованием метода Монте-Карло также показали, что возникновение реконструкций данного типа представляет собой серию структур в которых атомы галогенов адсор-



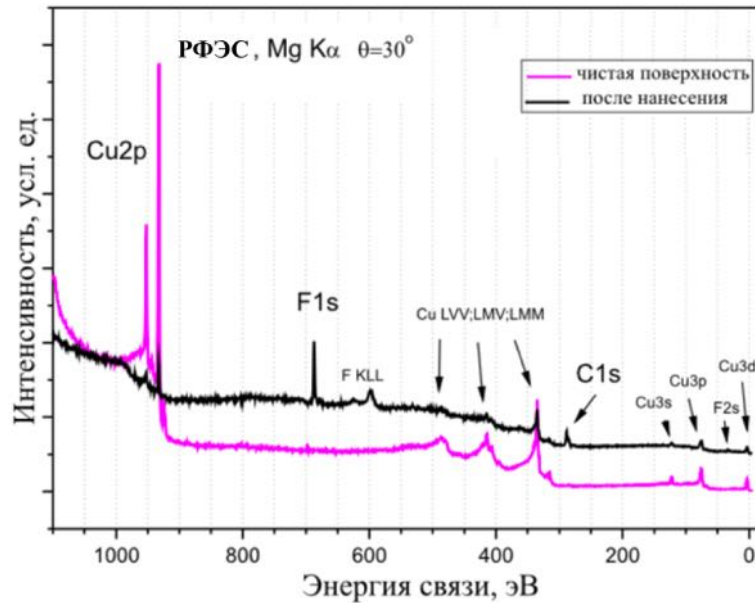
**Рис. 4.38.** Временная последовательность СТМ-изображений поверхности  $\text{Cu}(001)$  после нанесения на нее 0.6 монослоя молекул  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ . Буквы «А» и «В» на изображениях характеризуют «переходную» структуру (структура А-типа) и структуру В-типа  $((2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ)$  соответственно. Белые прямоугольники на (а), (б) обозначают элементарную ячейку «переходной» структуры. (в) СТМ изображение высокого пространственного разрешения структуры  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ . Прямоугольники белого цвета на (в) показывают элементарную ячейку поверхности  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ .

бируются на «bridge»-участках поверхности  $\text{fcc}(100)$  [375]. Прямоугольниками белого цвета на рис. 4.38(а, б) обозначена элементарная ячейка «переходной» структуры. СТМ изображения высокого пространственного разрешения для заполненных и незаполненных электронных состояний поверхностной структуры  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  для одного и того же поверхностного участка показаны на рис. 4.39. Измеренные параметры элементарных поверхностных ячеек для двух доменов одинаковы и равны  $a=7.3 \pm 0.3 \text{ \AA}$  и  $b=3.6 \pm 0.3 \text{ \AA}$ . В пределах ошибки эксперимента отношение  $a/b$  составляет  $1/2$  для поверхностной элементарной ячейки структуры типа «В». Тщательный анализ изображений СТМ высокого разрешения (рис. 4.39(а, б)) позволяет сделать вывод, что атомные структуры внутри элементарной ячейки для двух доменов немного отличаются и демонстрируют хиральность. Схематическое представление элементарной ячейки для двух доменов (см. вставку на рис. 4.39(а)) ясно показывает зеркально-симметричный характер изображений относительно стороны «а» поверхностной элементарной ячейки. Следует отметить, что поверхностные структуры с такой же периодичностью наблюдались при исследовании адсорбции  $\text{O}$  на поверхности  $\text{Cu}(001)$  [376, 377], где авторы наблюдали реконструкцию отсутствующего ряда  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  в системе  $\text{O}/\text{Cu}(001)$  только в том случае, если степень покрытия поверхности кислородом превышала значение 0.34 монослоя [376, 378–380].

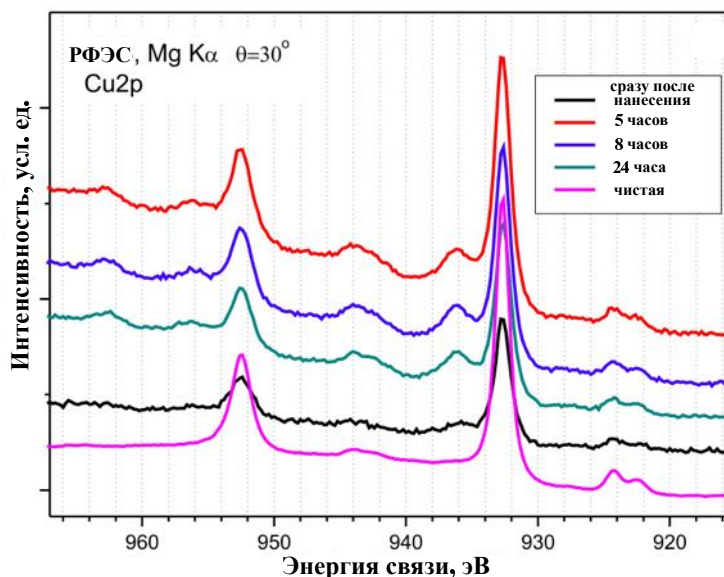
Для определения изменения химического состава молекул фторфуллеренов на поверхности  $\text{Cu}(001)$  были проведены измерения РФЭС уров-



**Рис. 4.39.** (а) Топографические СТМ изображения высокого пространственного разрешения индуцированной фтором реконструкции  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  поверхности  $\text{Cu}(001)$  для (а) незаполненных электронных состояний ( $U_t = +50$  мВ;  $I_t = 50$  нА) и (б) заполненных электронных состояний ( $U_t = -100$  мВ;  $I_t = 50$  нА). Размер изображений  $7.1 \times 7.1$  нм<sup>2</sup>. Элементарные ячейки структуры для двух доменов различной ориентации показаны черными и желтыми прямоугольниками. Площадь поверхности, занятой двумя различными доменами структуры  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ , показана желтыми и черными пунктирными прямоугольниками на (б). На вставке рисунка (а) схематично показана хиральность внутренней структуры  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  относительно направления «а» для двух разных доменов.

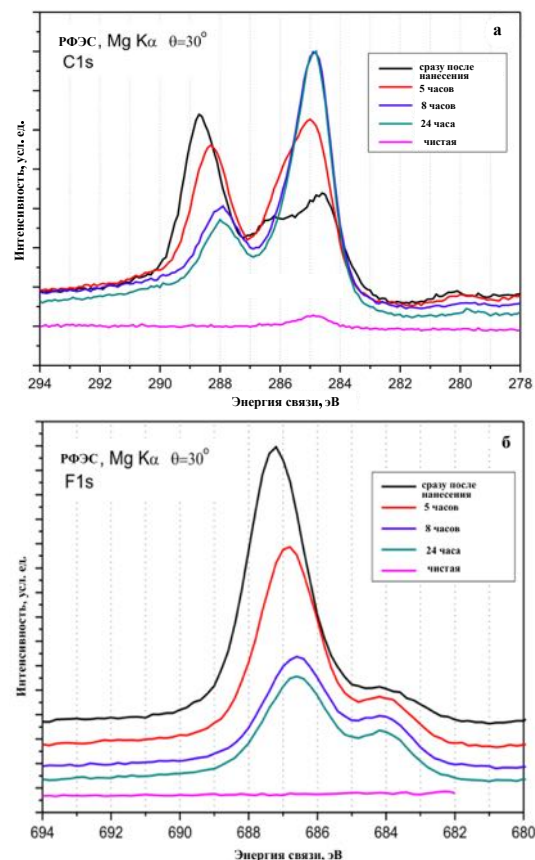


**Рис. 4.40.** Обзорный РФЭС-спектр чистой поверхности  $\text{Cu}(001)$  (нижняя пурпурная кривая) и РФЭС-спектр поверхности  $\text{Cu}(001)$ , покрытой одним монослоем молекул фторфуллерена (черная кривая).



**Рис. 4.41.** Зависимость спектра основных уровней Cu2p от времени. Кривая пурпурного цвета типична для чистой поверхности Cu(001). Черная, красная, синяя и зеленая кривые показывают спектры РФЭС сразу после осаждения молекул фторированного фуллерена, через 5, 8 и 24 часа после осаждения соответственно.

ней C1s, F1s, Cu2p. Молекулы C<sub>60</sub>F<sub>48</sub> были выбраны в качестве источника атомов фтора для повышения чувствительности РФЭС к атомам фтора. Во всех РФЭС измерениях степень покрытия молекулами C<sub>60</sub>F<sub>48</sub> поверхности Cu(001) составляло  $\sim 1$  МЛ. Обзорные спектры РФЭС чистой поверхности и после осаждения молекул фторфуллерена представлены на рис. 4.40. Кривые, представленные на рисунке 4.41, демонстрируют развитие 2p энергетических уровней меди со временем. Пик 2p<sub>3/2</sub>, расположенный при 932.7 эВ, и пик 2p<sub>1/2</sub> при 952.5 эВ всегда находятся в одном и том же положении (с точностью до 0.1 эВ) для чистой меди и после осаждения молекул C<sub>60</sub>F<sub>n</sub>. Дублетная структура, видимая до пиков 2p<sub>3/2</sub> и 2p<sub>1/2</sub>, является стандартной сателлитной структурой благодаря немонохроматическому излучению линии Mg K $\alpha$ . Наблюдаемые сателлитные пики при 936 эВ и 956 эВ для спектров после адсорбции на поверхности Cu(001) молекул C<sub>60</sub>F<sub>n</sub> указывают на наличие более одной конфигурации конечного состояния в фотоэлектронном процессе для атомов меди. Возникновение сателлитов, характеризующих конечное состояние, типично для оксида меди [381] и дигалогенидов [382]. Появление спутников Cu2p обусловлено взаимодействием меди с лигандом, которое меняет экранирование дырки в атомном остове меди во время фотоэлектронного возбуждения. Следовательно, сателлитная структура спектра РФЭС на рисунке 4.41 указывает на то, что



**Рис. 4.42.** Временная зависимость РФЭС-спектров основных уровней C1s (а) и F1s (б) молекул фторированного фуллерена на поверхности Si(001). Черные, красные, синие и зеленые кривые показывают спектры РФЭС сразу после осаждения молекул фторированного фуллерена, через 5, 8 и 24 часа после осаждения соответственно. Кривые пурпурного цвета в (а) и (б) соответствуют спектрам РФЭС от чистой поверхности Si(001) (до осаждения молекул).

на поверхности меди образуется структура, связанная с наличием атомов фтора. Временная зависимость спектров основных уровней линии C1s показана на рисунке 4.42(а). Спектры основных уровней C1s на рисунке 4.42(а) имеют три доминирующих пика. Первый пик, расположенный при 284.5-285 эВ, характерен для образования связей С-С и соответствует атомам углерода в молекулах фуллеренов, связанных с атомами фтора. Интенсивность этого пика увеличивается со временем. Второй пик в спектре РФЭС (288.7 эВ для молекул сразу после осаждения) отвечает за связь С-Ф. Положение второго пика сдвигается с течением времени к более низкой энергии связи (288.0 эВ). Относительная интенсивность пика уменьшается, что указывает на потерю атомов фтора в молекулах  $C_{60}F_n$ . Структура пиков C1s показывает, что молекула фторфуллерена начинает терять некоторые атомы фтора сразу после адсорбции (см. черную кривую на рис. 4.42(а)), что хорошо согласуется с СТМ результатами. Эволюция спектров основных уровней F1s со временем после осаждения молекул фторфуллерена на поверхности Cu(001) показана на рисунке 4.42(б). Положение пика F1s при 687.3 эВ на кривой, полученной сразу после нанесения на поверхность молекул фторфуллерена, типично для фтор-углеродной связи. Плечо, наблюдаемое при 684 эВ на всех кривых, отвечает за взаимодействие атомов фтора с поверхностью Cu(001). Относительная интенсивность плеча растет со временем после нанесения, а интенсивность компоненты, ответственной за F-С взаимодействие, со временем уменьшается. Как видно из этих кривых, взаимодействие фтора с медью существенно увеличивается с течением времени, прошедшего с первоначального нанесения молекул фторфуллерена на поверхность Cu(001). Небольшое смещение по энергии компоненты, ответственной за формирование связи С-Ф, в спектрах уровней C1s и F1s на рис. 4.42(а), (б) можно объяснить изменениями условий экранирования внутри остова фуллерена при отрыве некоторых атомов фтора.

#### 4.5.4. Краткие выводы

1. В реальном времени изучен распад фторфуллеренов на поверхности Cu(001) в зависимости от исходного молекулярного покрытия. *Ab initio* расчеты подтвердили, что наиболее стабильная конфигурация молекул реализуется, когда атомы фтора в  $C_{60}F_{18}$  направлены к поверхности, и шесть атомов фтора оторваны от исходной молекулы



фторфуллерена. Когда начальная степень покрытия молекул  $C_{60}F_{18}$  не превышает 0.3 монослоя, все молекулы реагируют с поверхностью  $Cu(001)$ , что приводит к образованию упорядоченных островков  $C_{60}$ , окруженных двумерной газовой фазой. Было продемонстрировано, что адсорбция  $C_{60}F_{18}$  на поверхности  $Cu(001)$  является многостадийным процессом, и покрытие поверхности молекулами  $C_{60}F_{18}$  играет критическую роль в создании упорядоченных поверхностных структур. Физические и химические эффекты, возникающие в результате поэтапного отделения атомов фтора от остова  $C_{60}$ , могут быть технологически значимыми в наноразмерных химических реакциях, обусловленных молекулярным покрытием и практическим использованием молекул фторфуллерена в качестве источников фтора для контролируемых применений поверхностного легирования.

2. Было проанализировано образование галогенидной фазы меди в результате эволюции молекулы фторированного фуллерена на поверхности  $Cu(001)$ . Экспериментальные СТМ и РФЭС результаты ясно показывают, что молекула фторфуллерена на поверхности  $Cu(001)$  постепенно, шаг за шагом, теряет атомы фтора. Было обнаружено, что постепенный отрыв атомов фтора приводит к появлению двумерной газовой фазы на поверхности  $Cu(001)$ , из которой со временем начинают образовываться F-индуцированные структуры. Дальнейший рост F-индуцированных структур зависит от исходного покрытия поверхности  $Cu(001)$  молекулами фторфуллерена. На начальном этапе на поверхности  $Cu(001)$  формируется «переходная» фаза, а затем с течением времени постепенно трансформируется в стабильную поверхностную реконструкцию галогенида меди  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ .

#### § 4.6. Выводы по главе 4

1. Осуществлен эпитаксиальный рост тонких пленок фуллерена  $C_{60}$  на поверхности  $Bi(0001)/Si(111)$  с параметром решетки, аналогичным параметру для плоскости (111) объемного ГЦК фуллерита. Несмотря на слабое взаимодействие между молекулами  $C_{60}$  и поверхностью  $Bi(0001)$  была реализована эпитаксиальная структура, жестко связанная с ориентацией нижележащей подложки. Полученные резуль-

таты могут стать основой для создания тонкопленочных транзисторов на основе молекул фуллеренов.

2. Выявлен механизм адсорбции отдельных полярных  $C_{60}F_{18}$  молекул на поверхностях кремния Si(111)- $7 \times 7$  и (2 $\times$ 1)-Si(100). Обнаружено, что молекула  $C_{60}F_{18}$  адсорбируется на кремнии, будучи ориентированной атомами фтора по направлению к поверхности. Экспериментально и теоретически продемонстрирована возможность миграции атомов фтора из молекулы фторфуллерена на поверхность кремния с течением времени, что подтверждается большим значением энергии связи атомов фтора на адсорбционных участках поверхности кремния. Обнаруженный эффект может быть использован для управляемого поверхностного травления и структурных превращений поверхности.
3. В реальном времени проанализирован распад фторфуллеренов на поверхности Cu(001), обусловленный балансом двух взаимодействий: молекула-молекула и молекула-поверхность. Обнаружено, что адсорбция  $C_{60}F_{18}$  на поверхности Cu(001) является многостадийным процессом, и покрытие поверхности молекулами  $C_{60}F_{18}$  играет критическую роль в создании упорядоченных поверхностных структур. Поэтапное и контролируемое отделение атомов фтора от остова  $C_{60}$  дает возможность использовать молекулы фторфуллерена для наноразмерных химических реакций и в качестве источника фтора для контролируемого поверхностного легирования.
4. Обнаружены фазовые превращения на поверхности Cu(001) в результате распада адсорбированных на ней молекул фторфуллерена. Показано, что отрыв атомов фтора приводит сначала к появлению двумерной газовой фазы, из которой со временем образуются новые поверхностные структуры. Их дальнейший рост зависит от исходного покрытия поверхности Cu(001) молекулами фторфуллерена. На начальном этапе на поверхности Cu(001) формируется «переходная» фаза, которая затем трансформируется в стабильную поверхностную реконструкцию галогенида меди  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ .

---

## ГЛАВА 5

### Упорядоченная фаза на поверхности серебра при адсорбции атомов кремния

---

#### § 5.1. Введение

Графен, силицен и германен представляют собой семейство элементарных двумерных (2D) материалов, представляющих собой атомарный слой углерода, кремния или германия соответственно [17, 20, 21, 383]. Германен и силицен могут быть созданы только искусственным путем, в то время как графен может быть получен из обычного, существующего в природе графита. Электронные конфигурации углерода  $[\text{He}]2s^22p^2$ , кремния  $[\text{Ne}]3s^23p^2$  и германия  $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^2$  имеют похожий вид. В частности, конфигурация их валентных электронов полностью идентична. Углерод существует либо в  $sp^3$ -гибридизованном состоянии (структура типа алмаза), либо в  $sp^2$ -гибридизованном состоянии (графит или графен). Поэтому можно было бы ожидать, что кремний и германий тоже должны иметь  $sp^2$ -гибридизованное состояние, именуемые силиценом и германеном. Энергетическая стабильность силицена и германена была впервые изучена в работе [384] с помощью вычислений из первых принципов с применением метода теории функционала плотности. Первоначальные расчеты оптимизации структуры, фононных мод и молекулярной динамики при конечных температурах предсказывают, что кремний и германий могут иметь стабильные двумерные сотовые структуры с небольшим искажением. Подобно графену, эти «волнистые» структуры являются амбиполярными, и их носители заряда могут вести себя как безмассовый дираковский фермион благодаря их  $\pi$  и  $\pi^*$  зонам, которые линейно пересекаются на уровне Ферми. В дополнение к этим фундаментальным свойствам, изолированные и пассивированные водородом наноленты из Si и Ge демонстрируют примечательные спинтронные и оптоэлектронные свойства [385–390], которые зависят от их размера и ориентации. Эти свойства предлагают интересные альтернативы для разработки разнообразных наноструктур. Чтобы использовать эти эффекты, во многих случаях требуется контроль электронного состоя-

ния, например, с помощью легирования или создания запрещенной зоны в точке Дирака. Поскольку носители заряда в силицине представляют собой лишённые массы дираковские фермионы, простое квантово-механическое описание системы будет неудовлетворительным, и требуется привлечение теории относительности Эйнштейна. Один из возможных путей описывать квантово-механические явления заключается в применении уравнения Клейна-Гордона. Однако в данном случае уравнение Клейна-Гордона неприменимо, так как оно описывает поведение частиц с нулевым спином и неприменимо для описания частиц со спином  $1/2$ . Другой путь заключается в использовании уравнения Ферми-Дирака. Квантово-механическая часть описывается зависящим от времени уравнением Шредингера:

$[i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - \widehat{H}]\psi(x, t) = 0$ , где  $\hbar$ -постоянная Планка,  $\widehat{H}$ -оператор Гамильтониана,  $\psi(x, t)$ -одномерная зависящая от времени волновая функция. Релятивистское соотношение дисперсии можно записать в следующем виде:  $E^2 = m^2c^2 + m^2c^4$  или  $E^2 - m^2c^2 + m^2c^4 = 0$ . Используя Дираковский подход факторизации последнего выражения, можно записать:

$$E^2 - m^2c^2 + m^2c^4 = (E - \alpha pc - \beta mc^2)(E + \alpha pc + \beta mc^2)$$

Следовательно,  $E - \alpha pc - \beta mc^2 = 0$ ,  $E = \alpha pc + \beta mc^2$

Последнее выражение можно трансформировать в квантово-механический оператор:

$$E = \alpha pc + \beta mc^2 \implies \widehat{H} = \alpha \widehat{p}c + \beta mc^2$$

Принимая во внимание, что  $\widehat{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ , можно записать:

$$[i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - (\alpha c(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}) + \beta mc^2)]\psi(x, t) = 0$$

Коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$  можно найти, используя следующие преобразования:

$$(E - \alpha pc - \beta mc^2)(E + \alpha pc + \beta mc^2) = E^2 - \alpha^2 p^2 c^2 - \beta^2 m^2 c^4 - (\alpha\beta + \beta\alpha) p m c^3$$

$$E^2 - \alpha^2 p^2 c^2 - \beta^2 m^2 c^4 - (\alpha\beta + \beta\alpha) p m c^3 = E^2 - m^2 c^2 + m^2 c^4$$

Откуда  $\alpha^2 = 1$ ,  $\beta^2 = 1$ ,  $(\alpha\beta + \beta\alpha) = 0$ . Решения для коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  представляют собой двумерные матрицы Паули:

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \sigma_x; \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \sigma_z$$

После введения матриц Паули спинор  $\psi(x, t)$  может быть представлен в виде

$$\psi(x, t) = \begin{pmatrix} \psi_1(x, t) \\ \psi_2(x, t) \end{pmatrix}$$

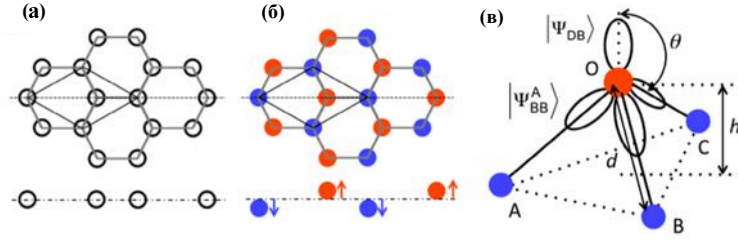
Таким образом, уравнение Ферми-Дирака может быть записано как:

$$\left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - (c\sigma_x(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) + mc^2\sigma_z) \right] \begin{pmatrix} \psi_1(x, t) \\ \psi_2(x, t) \end{pmatrix} = 0$$

Последнее выражение записано для одномерных систем, в то время как силицен относится к двумерным системам. Для двумерного случая формула может быть приведена к виду:

$$\left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + i\hbar c(\sigma_x \frac{\partial}{\partial x} + \sigma_y \frac{\partial}{\partial y}) + mc^2\sigma_z \right] \begin{pmatrix} \psi_1(x, y, t) \\ \psi_2(x, y, t) \end{pmatrix} = 0$$

Полученное выражение является двумерным уравнением Ферми-Дирака, применимым для описания свойств силицена (германена). Решение этого уравнения можно искать в виде:  $\psi(x, y, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\Phi(x, y)$ , где  $\Phi(x, y)$ -решение стационарного уравнения Шредингера. В результате можно получить:  $c = v_F$ ,  $m = 0$ . Таким образом, носители заряда в силицене (германене) можно действительно рассматривать как безмассовые Дираковские фермионы. Интересное свойство графена состоит в том, что он обладает линейным дисперсионным соотношением или так называемыми конусами Дирака. Имеет ли силицен такое же линейное дисперсионное соотношение? Эксперименты с использованием фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением подтвердили, что силицен, выращенный на поверхности Ag(111), имеет линейную дисперсионную зависимость [19]. Исследования с помощью сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) дали аналогичные результаты [391]. В первом эксперименте была обнаружена скорость Ферми электронов  $1.3 \times 10^6$  м/с. Во-втором –  $1.2 \times 10^6$  м/с. Несмотря на незначительное расхождение между двумя результатами, оба они примерно соответствуют скорости Ферми, полученной в теории  $\sim 10^6$  м/с [392]. В отличие от графена, изолированный силицен имеет изогнутую, а не плоскую структуру [383, 384, 392]. В изогнутой структуре два атома в элементарной ячейке смещены в противоположных направлениях перпендикулярно плоскости, как показано на рис. 5.1. Гибридизация  $sp^2$  поддерживает плоскую структуру графена, в то время как изогнутая структура является результатом перемешивания  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридизации. Развитие гибридизованного



**Рис. 5.1.** Схематические модели (а) планарной и (б) изогнутой сеток. (в) Пирамида, состоящая из четырех атомов Si. Гибридованное состояние атома Si, обозначенного как O, изменяется в зависимости от  $q=h/d$  от  $sp^2$  ( $q=0$ ) до  $sp^3$  ( $q=1/3$ ). Опубликовано в работе [394].

состояния с изменением изогнутости структуры можно понять по аналогии с состоянием оборванной связи на поверхности Si(111) [393]. Рассмотрим пирамиду, состоящую из четырех атомов Si, как показано на рис. 5.1(в). Атом Si на вершине пирамиды (обозначенный как «O») имеет орбиталь с оборванной связью, и он также связан с тремя атомами Si (обозначенными как «A», «B» и «C»). Орбиталь оборванной связи,  $|\psi_{DB}\rangle$ , описывается с помощью  $3s$  и  $3p$  орбиталей Si как

$$|\psi_{DB}\rangle = \frac{|3s\rangle + \mu|3p_z\rangle}{\sqrt{1 + \mu^2}}$$

где  $\mu^2 = \frac{1}{2q^2} - \frac{3}{2}$  и  $q=h/d$  (см. рис. 5.1). Каждая орбиталь, связывающая атом «A» с атомами, лежащими в плоскости, может быть представлена в виде линейной комбинации  $3s$  и  $3p$  орбиталей.

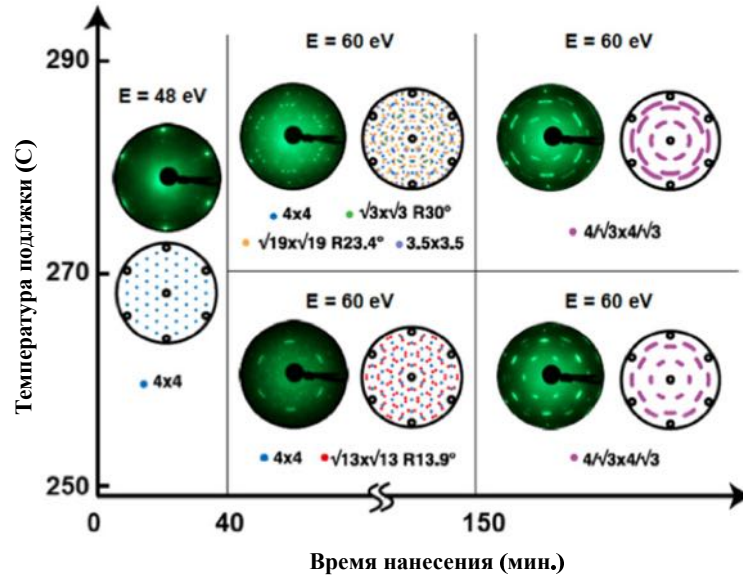
$$|\psi_{BB}^A\rangle = \frac{|3s\rangle + \lambda \vec{\alpha} \vec{p}}{\sqrt{1 + \lambda^2}},$$

где  $\lambda^2 = \frac{2}{1-3q^2}$ ,  $\vec{\alpha}$ -единичный вектор вдоль направления OA и  $\vec{p} = (|3p_x\rangle, |3p_y\rangle, |3p_z\rangle)$ . Соответственно, энергии, соответствующие указанным волновым функциям, могут быть записаны в виде:

$$E_{DB} = \frac{2q^2 E_s + (1 - 3q^2) E_p}{1 - q^2}$$

$$E_{BB} = \frac{(1 - 3q^2) E_s + 2E_p}{1 - 3q^2}$$

$E_s$ ,  $E_p$ -энергии  $3s$  и  $3p$  орбиталей Si. При  $q=0$  ( $\theta = 90^\circ$ ) можно говорить о планарной конфигурации силицена. При  $q=\frac{1}{3}$  ( $\theta = 109.5^\circ$ ) существует  $sp^3$ -гибридизация, а при  $q=\frac{1}{\sqrt{3}}$  ( $\theta = 125.3^\circ$ ), оборванная связь определяется s-орбиталью, а остальные три – p-орбиталями. Первое сообщение

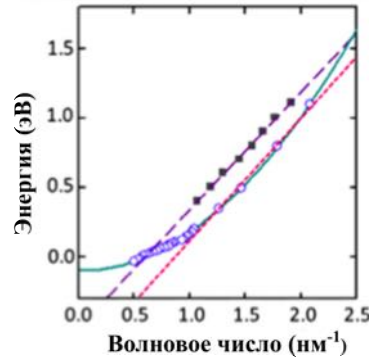


**Рис. 5.2.** Эволюция ДМЭ изображений, наблюдаемая при осаждении атомов Si на подложку Ag(111) в зависимости от времени осаждения и температуры подложки. Опубликовано в работе [394].

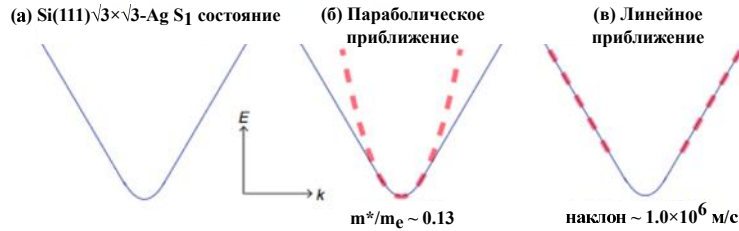
о формировании силицена было представлено в работе, представленной Лалми [395]. Авторы с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и дифракции медленных электронов (ДМЭ) при осаждении атомов Si на Ag(111) при температуре 250° С наблюдали поверхностную структуру  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}R30^\circ$ . Была предложена модель, в которой атомы Si создают двумерную решетку типа пчелиных сот, соразмерную подложке. Хотя структурная модель имела серьезные проблемы, данная работа стимулировала дальнейшие исследования по реализации силицена. В качестве подложек для роста силицена использовались также поверхности Ir(111) [396] и ZrV<sub>2</sub> [397], но все же в качестве основной подложки для роста силицена использовалась поверхность Ag(111) [19, 398, 399]. Этот факт связан с тем обстоятельством, что трехкратная постоянная решетки силицена совпадает с четырехкратной постоянной кристаллической решетки Ag в плоскости (111). Наиболее распространенной поверхностной структурой силицена на подложке Ag(111) является структура 4×4 (4×4 по отношению к серебру и 3×3 по отношению к поверхности силицена), которая была подробно изучена в работе [400]. Кроме того, многочисленные поверхностные фазы силицена ( $4 \times 4$ ,  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ,  $(3.5 \times 3.5)R26^\circ$ ,  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ ,  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ ,  $\frac{4}{3} \times \frac{4}{3}$ ) могут существовать одновременно в зависимости от температуры подложки и времени напыления [401]. На рис.5.2 показана эволюция ДМЭ изображений, наблюдаемая при осаждении атомов Si

на подложку Ag(111) в зависимости от времени осаждения и температуры подложки. Заслуживает внимания тот факт, что только две реконструкции  $4 \times 4$ ,  $\frac{4}{\sqrt{3}} \times \frac{4}{\sqrt{3}}$  могут формировать однофазное покрытие, формирование которого указывает на то, что силиценовое покрытие простирается на поверхности Ag(111) равномерно. Электронная структура  $4 \times 4$  фазы детально исследовалась в работах [19, 402]. В работе Вогта [19] методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (УРФЭС) была исследована электронная зонная структура реконструкции поверхности силицена  $4 \times 4$ . Авторы обнаружили линейное поведение электронной дисперсии вблизи уровня Ферми. Было сделано заключение, что дираковский фермион на поверхности Ag(111)- $4 \times 4$ -Silicene существует. В работе [402] методом наблюдения квантового эффекта Холла было показано, что реконструкция поверхности  $4 \times 4$  при нанесении атомов Si на Ag(111) не является дираковской фермионной системой. Авторы указывают, что наблюдение линейной дисперсии зон не всегда является достаточным прямым доказательством существования дираковского фермиона, поскольку часть параболической зоны может быть хорошо аппроксимирована линейной зоной. Следовательно, руководствуясь только данными, полученными с помощью УРФЭС, можно получить ошибочное понимание о характеристиках электронного спектра. Данные заключения побудили авторов [403] провести дополнительные исследования, в которых методом УРФЭС было показано наличие зонной структуры, обусловленной силиценом, с отчетливо выраженной запрещенной зоной и линейной дисперсией вблизи уровня Ферми в  $\Gamma$ -точке структуры  $4 \times 4$ . Электронная структура поверхностной фазы  $\frac{4}{\sqrt{3}} \times \frac{4}{\sqrt{3}}$  была изучена в [391, 404, 405]. Авторы [391] обнаружили интерференционную картину вблизи ступеней и точечных дефектов на поверхности структуры силицена  $\frac{4}{\sqrt{3}} \times \frac{4}{\sqrt{3}}$ . Измеряя длину волны интерференционной картины в зависимости от напряжения смещения, авторы обнаружили зону выше уровня Ферми с линейной дисперсией и объяснили этот факт наличием Дираковских фермионов в структуре  $\frac{4}{\sqrt{3}} \times \frac{4}{\sqrt{3}}$ . Аналогичные измерения были проведены другими авторами [404] в более широком диапазоне напряжения смещения на туннельном переходе (рис. § 5.1). Наблюдаемая ими параболическая дисперсия, по-видимому, обусловлена поверхностными состояниями Шокли чистой поверхности Ag(111), модифицированной наличием структуры  $\frac{4}{\sqrt{3}} \times \frac{4}{\sqrt{3}}$ . И в работе [405] была предпринята попытка объяснить разногласия работ [391] и [404]. Была предложена структурная модель, подобная





caption Дисперсия зонной структуры  $\frac{4}{\sqrt{3}} \times \frac{4}{\sqrt{3}}$  определенная с помощью интерференционной картины. Заполненные квадраты показывают результаты, полученные в [391] и открытые кружки демонстрируют результаты [404].



**Рис. 5.3.** (а) Схематическое изображение дисперсии состояния  $S_1$  поверхности  $Si(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-Ag$ . Это состояние может быть аппроксимировано параболой при малых значениях энергии, как показано на (б), и прямой линией при увеличении энергии (в).

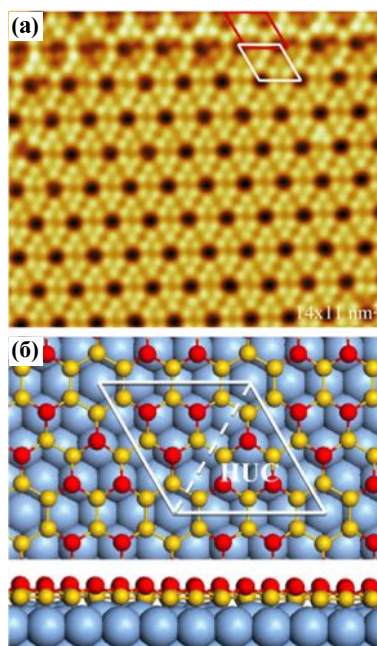
модели, описывающей систему  $Si(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-Ag$ . Хорошо известно, что для  $Si(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-Ag$  поверхности существует металлическое поверхностное состояние, так называемое состояние  $S_1$ . Его дисперсия схематично показана на рис. 5.3. Электронная зонная структура такой поверхности показывает зону с параболическим законом дисперсии при малых значениях энергии и с линейным законом дисперсии при увеличении энергии. Повторные результаты [406] с использованием фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением для исследования энергетической структуры поверхности силицена  $\frac{4}{\sqrt{3}} \times \frac{4}{\sqrt{3}}$  выявили две зоны с линейной дисперсией, пересекающихся в точке ниже уровня Ферми. Было показано, что структура  $\frac{4}{\sqrt{3}} \times \frac{4}{\sqrt{3}}$  всегда возникает в процессе многослойного роста на поверхности  $4 \times 4$ . Полученные данные свидетельствуют о наличии дираковского фермиона в многослойном силицене с  $\frac{4}{\sqrt{3}} \times \frac{4}{\sqrt{3}}$  реконструкцией поверхности. Проблема роста германена на твердотельных подложках изучена еще более слабо. Ав-

торы [20] сообщили об успешном синтезе германена на поверхности Pt(111) с образованием структуры  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ , образование которой подтверждено методами СТМ и ДМЭ. Проведенные авторами первопринципные расчеты, основанные на теории функционала плотности, показали, что такая структура совпадает с  $3 \times 3$  структурой «волнистого» германенового покрытия. В [21] представлены результаты роста Ge на поверхности Au(111) с образованием нескольких поверхностных фаз ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ ) $R23.4^\circ$ ,  $5 \times 5$  и  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ . Последняя из этих фаз с помощью спектроскопии остовных уровней, сканирующей туннельной микроскопии и теории функционала плотности была идентифицирована авторами в качестве германена. Для модификации электронных свойств графена в качестве эффективного химического метода было использовано гидрирование. При гидрировании графена наблюдалось резкое увеличение его запрещенной зоны [407–409]. Однако в случае графена присутствие стабильных ароматических  $\pi$ -связей затрудняет присоединение атомов водорода к атомам углерода. Действительно, в целом наблюдалось, что атомы водорода на графене образуют кластеры вместо упорядоченной структуры, и для десорбции атомов водорода требуется довольно высокая температура [410]. В отличие от графена, силицен обладает гибридной связью  $sp^2$ - $sp^3$ , которая, естественно, должна способствовать процессам присоединения-отделения водорода вследствие понижения энергетического барьера. В [411] было показано, что энергия адсорбции хемосорбции водорода на силицене увеличивается с увеличением степени гидрирования. Конфигурации частичного гидрирования, которые минимизируют неспаренные электроны и напряженное состояние решетки, оказываются энергетически выгодными. Расчеты показали, что электронная зонная структура может быть модифицирована путем изменения ширины запрещенной зоны при разных степенях гидрирования. Идея создания водородных резервуаров путем адсорбции на поверхность силицена атомов калия (K) была предложена в [412]. Было показано, что атомы K могут быть адсорбированы на поверхности с образованием равномерного и стабильного покрытия. Анализ электронных свойств системы показал, что атомы калия открывают энергетическую щель в силицене. Согласно предложенным расчетам, каждый атом калия был способен адсорбировать до пяти молекул водорода. Теоретическое исследование электронных свойств силицена и германена вследствие адсорбции водорода было проведено в работе [413]. Авторы показали, что силицен, адсорбированный

водород, имеет непрямую запрещенную зону шириной 2.23 эВ, в то время как германен, адсорбировавший водород, имеет прямую запрещенную зону шириной 1.8 эВ. Кроме того, в работе были изучены различные геометрические конфигурации для системы силицен (германен) - водород. Таким образом, для полного детального описания системы силицен (германен)-водород требуется проведение экспериментальных исследований.

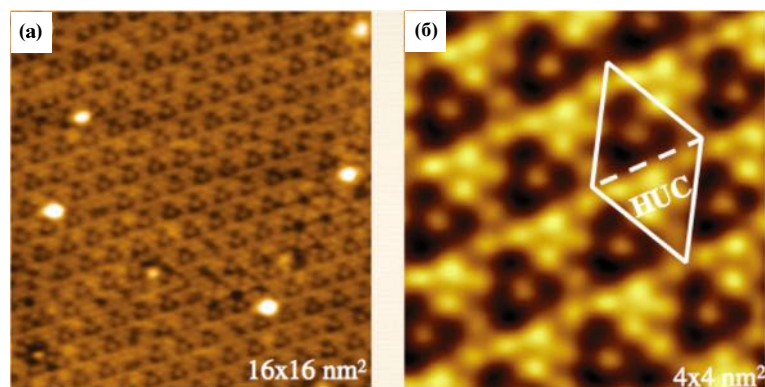
## **§ 5.2. Упорядоченная и обратимая фаза силицена, насыщенная водородом**

Все СТМ эксперименты проводились в условиях сверхвысокого вакуума ( $p=1 \times 10^{-10}$  торр) при температуре  $T=77$  К. Туннельное напряжение в приведенных экспериментах рассматривается как потенциал зондирующего острого относительно образца. В процессе подготовки поверхности монокристалл Ag(111) подвергался бомбардировке ионами аргона с энергией 1 кэВ с последующим отжигом до  $T=900$  К. Кремний наносился на поверхность монокристалла Ag(111) при температуре 460 К путем нагрева близко расположенной кремниевой пластины до 1300 К. Адсорбция водорода осуществлялась выдержкой образца в атмосфере чистого водорода при давлении  $1 \times 10^{-5}$  торр -  $1 \times 10^{-4}$  торр в результате прохождения молекулярного водорода через вольфрамовую спираль, нагретую до температуры 2000 К. DFT расчеты были проведены с использованием псевдопотенциала проекторно-присоединенных волн с применением обменно-корреляционного функционала Пердю-Бурка-Эрнцерхофа (Perdew-Burke-Ernzerhof). Волновые электронные функции в кристалле разлагались по базису плоских волн с энергией отсечки 250 эВ. В вычислениях рассматривалась пленка кремния одноатомной толщины на структуре (4×4)-Ag(111), состоящей из пяти слоев и имеющей постоянную решетки 1.156 нм. Размер вакуумной области в направлении z превышал 1.5 нм, что достаточно для подавления искусственного периодического взаимодействия. Реализация метода была использована в пакете VASP (Vienna ab initio Simulation Package). В зависимости от температуры подложки и степени кремниевого покрытия можно было наблюдать различные структуры силицена. Структура 4×4 выбрана как наиболее стабильная и простая. Суперячейка (3×3)-Si соразмерна ячейке (4×4)-Ag. В дальнейшем для более удобного представления будет рассматриваться ячейка 3×3 по отношению к поверх-



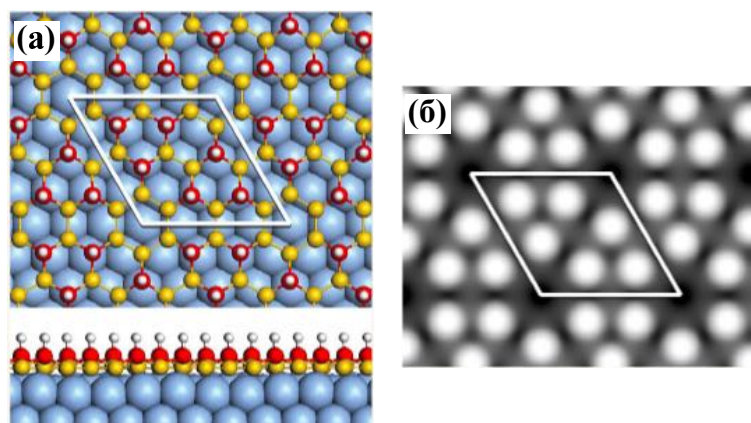
**Рис. 5.4.** СТМ-изображение и структурная модель чистого силицена ( $3 \times 3$ ) на поверхности  $\text{Ag}(111)$ . (а) Типичное изображение СТМ ( $14 \times 11$  нм) чистого силицена ( $3 \times 3$ ). В верхней правой части изображения есть небольшая область, состоящая из метастабильной фазы  $\beta - 3 \times 3$ . Белый ромб обозначает элементарную ячейку ( $3 \times 3$ ), а красный ромб - метастабильную элементарную ячейку  $\beta - 3 \times 3$ . (б) Структурная модель силицена ( $3 \times 3$ ). Каждая элементарная ячейка состоит из шести выпученных вверх атомов Si, и две половинки элементарной ячейки зеркально симметричны.

ности силицена  $1 \times 1$ . Известно, что изолированный силицен  $1 \times 1$  состоит из двух подрешеток, «А» и «В», как и в случае графена. Но в отличие от графена, где подрешетки «А» и «В» находятся в одной плоскости, в изолированном силицене эти две подрешетки сдвинуты вертикально друг относительно друга, что означает, что все атомы Si в одной подрешетке смещены в одном направлении, тогда как все атомы другой подрешетки смещены вдоль противоположного направления [383, 388]. Когда силицевое покрытие расположено на подложке  $\text{Ag}(111)$ , изгибная конфигурация атомов Si значительно изменяется [399]. На рисунке 5.4(а) показано типичное СТМ изображение высокого разрешения структуры  $3 \times 3$  силиценовой пленки с характерным гексагональным расположением треугольных структур вокруг темных центров. Каждая  $3 \times 3$  элементарная ячейка (УС) состоит из двух треугольных половинок элементарной ячейки (НУС). Рисунок 5.4(б) показывает структурную модель, где красные шарики обозначают смещенные вверх атомы Si, которые находятся примерно над вершинами атомов Ag. Желтые шарики представляют атомы Si, смещенные вниз. Таким образом, из 18 атомов Si в каждой ( $3 \times 3$ ) элементарной ячейке



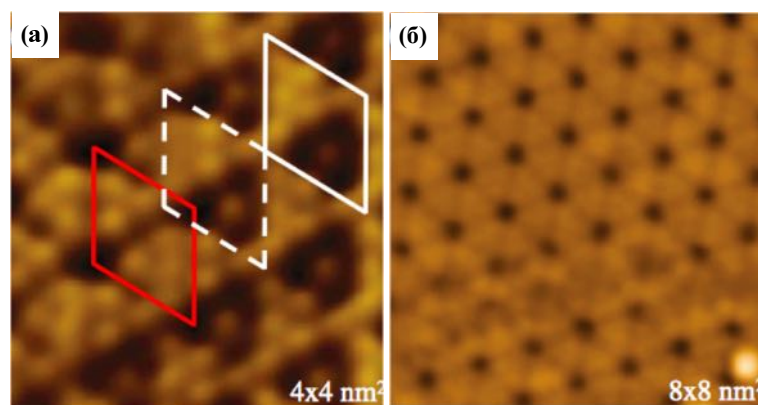
**Рис. 5.5.** СТМ-изображения поверхности силицена ( $3 \times 3$ ) после адсорбции водорода (900 Л при комнатной температуре).

только шесть смещены вверх. Эти шесть атомов Si соответствуют шести ярким пятнам, наблюдаемым на СТМ-изображениях. Это действительно геометрически более высокие атомы Si, что было подтверждено измерениями посредством атомно-силовой микроскопии [414]. В правом верхнем углу рис. 5.4(а) видна область доменной границы. Эта область состоит из другой метастабильной ( $3 \times 3$ ) структуры, известной как фаза  $\beta - (3 \times 3)$ , о которой сообщалось ранее (соответственно, нормальная ( $3 \times 3$ ) фаза называется  $\alpha - (3 \times 3)$ ) [415, 416]. Типичные изменения, вызванные гидрированием силицена ( $3 \times 3$ ), показаны на рис. 5.5. При комнатной температуре при экспозиции водорода на поверхность образца, равной 900 Л, можно наблюдать идеально упорядоченную структуру с такой же периодичностью ( $3 \times 3$ ) (рис. 5.5 (а)). Увеличение дозировки водорода не вызывает дальнейших изменений, указывая на то, что адсорбция водорода достигла порога насыщения. Изображение гидрогенизированной структуры с высоким разрешением демонстрирует две неэквивалентных половинки элементарной ячейки, одна из которых имеет шесть ярких пятен, а другая – только одно светлое пятно в центре, как показано на рис. 5.5(б). Расстояние между ближайшими яркими пятнами составляет около  $3.82 \text{ \AA}$ , что соответствует постоянной решетке силицена ( $1 \times 1$ ). Известно, что в силицене большое межатомное расстояние Si-Si ослабляет перекрытие  $\pi - \pi$  орбиталей, приводя к структуре с небольшим смещением атомных подрешеток кремния «А» и «В» со смешанной  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридизацией [388]. Предполагается, что образование связи между атомами H и Si будет способствовать развитию  $sp^3$  гибридизации, что должно способствовать смещению атомов Si из первоначальной плоскости в направлении связи кремний-водород [411]. В предыдущих теоретических работах предполагалось, что конфигурация с



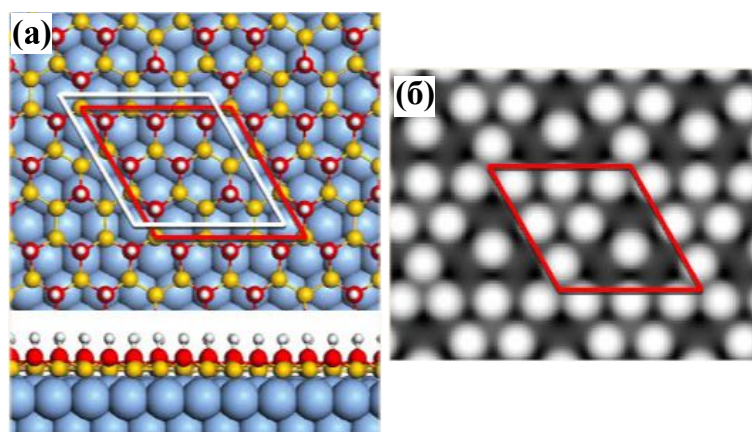
**Рис. 5.6.** Структурная модель (а) и посчитанное СТМ-изображение (б) для насыщенной водородом  $\alpha - (3 \times 3)$  фазы силицена.

атомами водорода, присоединенными к подрешеткам «А» и «В» с двух противоположных сторон силицевого листа, является наиболее стабильной для изолированного силицена [417]. Однако, принимая во внимание наличие подложки Ag(111), только одна сторона силицена становится доступной для гидрирования. В таком случае наиболее благоприятным местом адсорбции будут атомы Si, смещенные вверх. В чистом силицене- $(3 \times 3)$ - $\alpha$  на Ag(111), в каждой элементарной ячейке имеется шесть атомов Si, смещенных вверх. Таким образом, естественно ожидать, что атомы H будут связаны с этими шестью атомами Si. Получившаяся таким образом конфигурация насыщенной водородом фазы силицена показана на рис. 5.6(а). Однако из этой модели следует, что две половинки элементарной ячейки зеркально симметричны, и каждая имеет три ярких пятна на смоделированном СТМ изображении (рис. 5.6(б)). Такое СТМ изображение выглядит как чистая поверхность силицена  $(3 \times 3)$ . Это связано с тем, что связь с водородом просто увеличивает степень вертикального смещения атомов Si, но не меняет их общую конфигурацию. Очевидно, что эти особенности противоречат полученным экспериментальным наблюдениям, указывая на неверность модели. Чтобы выяснить точную картину гидрирования силицена, необходимо обратить внимание на важный экспериментальный факт. На поверхности, которая не является полностью гидрогенизированной, был обнаружен чистый силицен  $(3 \times 3)$  (симметричные половинки элементарной ячейки), сосуществующий с гидрогенизированной областью с нарушенной симметрией. Пример показан на рис. 5.7(а), где чистый силицен -  $(3 \times 3)$  находится в левой части изображения, тогда как правая часть СТМ-изображения соответствует поверхности силицена  $(3 \times 3)$ , ад-

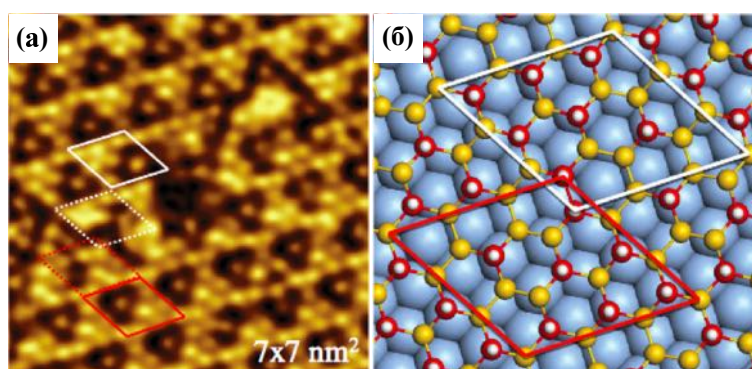


**Рис. 5.7.** (а) СТМ-изображение частично гидрогенизированной поверхности силицена ( $3 \times 3$ ). Красный и белый ромбы соответствуют элементарной ячейке чистой поверхности структуры силицена ( $3 \times 3$ ) и ее поверхности после адсорбции водорода соответственно. Трансляция элементарной ячейки гидрогенизированной поверхности не соответствует элементарной ячейке чистой поверхности. (б) Чистая структура силицена ( $3 \times 3$ ) полностью восстанавливается после отжига поверхности до 450 К.

сорбировавшей водород. Элементарные ячейки чистого и гидрогенизированного силицена ( $3 \times 3$ ) обозначены ромбами, нарисованными красной и белой сплошными линиями соответственно, на рис. 5.7(а). Как видно из СТМ-изображения, два набора элементарных ячеек поверхности ( $3 \times 3$ ) не перекрываются после трансляции. Действительно, они оказываются смещенными вдоль направления связи Si-Si на одно межатомное расстояние. Этот эффект может наблюдаться, если вся силициеновая пленка сдвигается в поперечном направлении. Это, однако, маловероятно, так как монослойная пленка силицена полностью покрывает поверхность Ag(111), и место для бокового сдвига отсутствует. Другое объяснение заключается в том, что конфигурации смещения атомов Si в вертикальном направлении могут быть изменены после гидрирования, что приводит к сдвигу видимых элементарных ячеек. Одна из возможных моделей гидрогенизированного силицена показана на рис. 5.8(а). В этой новой конфигурации две половинки элементарной ячейки различны: одна имеет шесть атомов Si, смещенных вверх, тогда как другая имеет только один атом Si, смещенный вверх. Теперь, если по-прежнему считать, что атомы водорода адсорбируются на всех атомах Si, смещенных вверх, то в пределах одной элементарной ячейки на расчетном СТМ изображении будет семь ярких пятен, как показано на рис. 5.8(б), что полностью соответствует экспериментальным данным. Сравнивая модели, показанные на рис. 5.6(а), рис. 5.8(а), можно прийти к заключению, что латеральное положение всей решетки остается неизменным, но изменение изгибной конфигурации атомов Si приводит к смещению



**Рис. 5.8.** Структурная модель (а) и расчетное СТМ-изображение (б) для насыщенной водородом  $\alpha - (3 \times 3)$  фазы силицена.



**Рис. 5.9.** (а) СТМ-изображение области с двумя гидрогенизированными доменами силицена в верхней левой и нижней правой частях изображения. Ориентация черных треугольников указывает на то, что эти две области зеркально симметричны. (б) Структурная модель, показывающая элементарные ячейки двух зеркально-симметричных доменов. Красные и белые ромбы смещены друг относительно друга вдоль направления связи Si-Si на длину связи Si-Si.

видимого положения единичных ячеек, что и наблюдалось в экспериментах (рис. 5.7). Чистая фаза  $\alpha - (3 \times 3)$  силицена имеет две симметричных половинки элементарной ячейки. После гидрирования симметрия нарушается, поэтому в гидрогенизированном силиcene может быть две различные конфигурации  $(3 \times 3)$  [418, 419]. Действительно, на СТМ-изображениях гидрогенизированного силицена  $(3 \times 3)$  наблюдались два зеркально-симметричных домена, как показано на рис. 5.9(а). На этом изображении ориентация черного треугольника для верхней и нижней частей изображения перевернута, что может быть прекрасно объяснено структурной моделью, изображенной на рис. 5.9(б). Элементарные ячейки для двух конфигураций, показанных красным и белым ромбами, также смещены друг относительно друга, что является строгим требованием структурной модели. Гидрогенизированная структура силицена может быть связана с ранее наблюдаемой метастабиль-

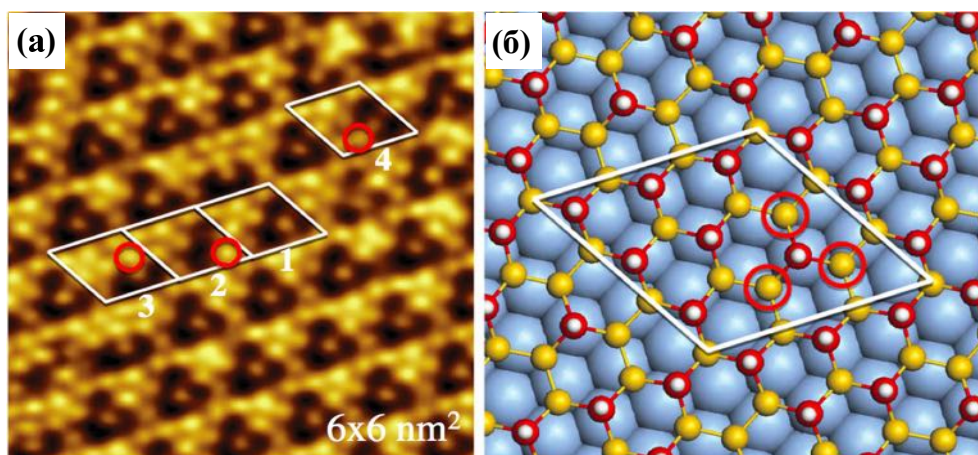


ной  $\beta$ -фазой чистого силицена ( $3 \times 3$ ) [416]. Эта фаза часто наблюдается на границах нормальных ( $3 \times 3$ ) доменов, как показано на рис. 5.4(а), где деформация может играть роль в стабилизации этой фазы. В этой фазе две половинки элементарной ячейки не эквивалентны: одна состоит из шести ярких пятен, а другая содержит только одно яркое пятно. Структурная модель  $\beta - (3 \times 3)$ , предложенная в [420], в точности повторяет модель гидrogenизированного силицена - ( $3 \times 3$ ), изображенного на рис. 5.8(а), если не учитывать атомы водорода сверху [421]. Аналогичным образом наблюдается сдвиг между элементарными ячейками поверхностных фаз  $\beta - (3 \times 3)$  и  $\alpha - (3 \times 3)$ . Это можно качественно понять следующим образом: в случае чистого силицена разность энергий между стабильной  $\alpha - (3 \times 3)$  и метастабильной  $\beta - (3 \times 3)$  фазами мала, что является причиной того, что обе фазы сосуществуют, хотя  $\alpha - (3 \times 3)$  фаза является доминирующей. В гидrogenизированном силицене присоединение атомов Н увеличивает степень смещения атомов Si из первоначальной плоскости в направлении связи кремний-водород и, следовательно, увеличивает деформацию. Таким образом,  $\beta - (3 \times 3)$  фаза может стать немного более стабильной. Чтобы подтвердить эту гипотезу, были выполнены DFT-расчеты для определения энергии связи гидrogenизированных  $\alpha - (3 \times 3)$  и  $\beta - (3 \times 3)$  фаз, соответствующих моделям, показанным на рис. 5.6(а), рис.5.8(а). Результаты структурных параметров приведены в таблице. Здесь сравнивается полная энергия двух систем: одна с шестью атомами Н, адсорбированными на  $\alpha - (3 \times 3)$  плюс один свободный атом Н, а другая с семью атомами Н, адсорбированными на  $\beta - (3 \times 3)$ . На основании рассчитанных энергий связи получены значения  $E_b = -17.296$  эВ для первого случая и  $E_b = -18.674$  эВ для второго случая. Таким образом, гидrogenизированный силицен с фазой  $\beta - (3 \times 3)$  действительно немного более стабилен. Чтобы отличить гидrogenизированную фазу ( $3 \times 3$ ) от  $\alpha$  и  $\beta$  фаз чистого силицена, будем называть ее  $\gamma - (3 \times 3)$  фазой. Механизм адсорбции может быть качественно объяснен через участки адсорбции разных подрешеток. Как было предложено ранее, атомы Н имеют тенденцию адсорбироваться на одной и той же подрешетке силицена ( $1 \times 1$ ), содержащей все атомы Si, смещенные вверх [417]. Однако в чистом силицене ( $3 \times 3$ ) на поверхности Ag(111) шесть атомов Si, смещенных вверх, расположенных в двух половинках элементарной ячейки, принадлежат разным подрешеткам. Поэтому адсорбция шести атомов Н на них не является благоприятной конфигурацией. Напротив, в

Структура	$E_{tot}$ (eV)	$H_{Si2} - H_{Si1}$ (Å)	$H_{Si1}$ (Å)	$H_{Si2}$ (Å)	$\theta$ (°)	Si-Si(Å)	Si-H(Å)	$E_b$ (eV/H)
$\alpha$ -3×3	-309.092	0.868	2.201	3.069	107.6, 120.1	2.33	-	-
$\alpha$ -3×3-6H	-331.928	0.948	2.230	3.178	105.8, 119.9	2.34	1.51	-2.698
$\beta$ -3×3	-309.067	0.781	2.188	2.969	102.5, 109.9, 117.3	2.32, 2.34	-	-
$\beta$ -3×3-7H	-335.522	0.898	2.242	3.140	105.0, 107.8	2.36	1.515	-2.668

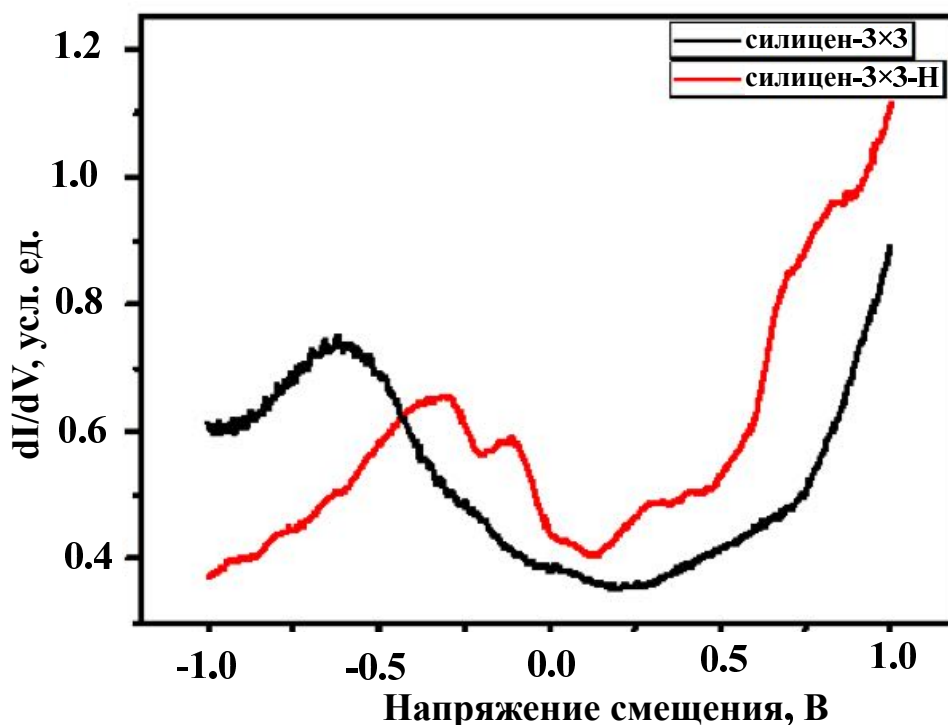
**Рис. 5.10.** DFT-расчеты структурных параметров для (1) чистой структуры силицена ( $\alpha - 3 \times 3$ ), (2) гидрогенизированной структуры  $\alpha - 3 \times 3$  с 6 атомами H в каждой элементарной ячейке  $3 \times 3$ , (3) метастабильной структуры силицена ( $\beta - 3 \times 3$ ) и (4) модели для гидрогенизированного силицена ( $\gamma - 3 \times 3$ ), который в основном состоит из 7 атомов водорода, адсорбированных на  $\beta - 3 \times 3$  фазе.  $E_{tot}$  - полная энергия структуры,  $H_{Si1}$  - высота нижнего атома Si относительно Ag,  $H_{Si2}$  - высота наиболее высокого атома Si относительно Ag,  $\theta$  - угол связи между атомами кремния, Si-Si - длина связи между атомами кремния, Si-H - длина связи между атомами кремния и водорода,  $E_b$  (эВ/Н) - энергия связи для Si-H.

предложенной модели адсорбции среди семи атомов Si, которые связаны с атомами H, шесть находятся в одной и той же половине элементарной ячейки и принадлежат одной и той же подрешетке, в то время как только один атом водорода расположен в другой половине элементарной ячейки и находится в другой подрешетке. Поэтому описываемая модель в большей степени удовлетворяет предложенной ранее теоретической модели адсорбции водорода. Из этих данных можно сделать несколько выводов. Во-первых, степень смещения атомов Si вверх увеличивается вследствие присоединения атомов H. Степень изгиба силицена может быть представлена разностью высот между атомами Si, смещенными вверх, и атомами Si с нижней изогнутой структурой,  $H_{Si2} - H_{Si1}$ , которая увеличивается примерно на 0.1 Å при адсорбции водорода как для  $\alpha - 3 \times 3$ , так и для  $\beta - 3 \times 3$  структуры. Во-вторых, энергия связи между кремнием и водородом только немного больше в случае  $\alpha - 3 \times 3$ -6H системы по сравнению с фазой  $\beta - 3 \times 3$ -7H. Но если принять во внимание, что  $\beta - 3 \times 3$  фаза может адсорбировать дополнительный атом H, полная энергия в структуре  $\beta - 3 \times 3$ -7H, очевидно, становится ниже, чем в структуре  $\alpha - 3 \times 3$ -6H. Это обстоятельство хорошо согласуется с экспериментальным наблюдением структуры  $\beta - 3 \times 3$ -7H при насыщенном гидрировании. Это объяснение может быть дополнительно подтверждено экспериментальным наблюдением дополни-



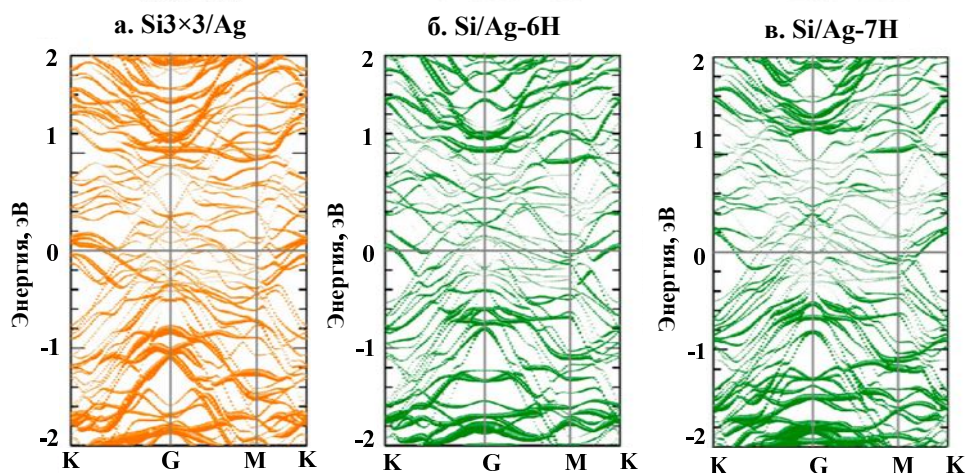
**Рис. 5.11.** (а) СТМ-изображение гидрогенизированного силицена. Четыре ячейки помечены номерами 1–4. В элементарных ячейках № 2–4 в темной половине элементарной ячейки есть еще один атом водорода. (б) Структурная модель, показывающая возможные позиции адсорбции дополнительного атома водорода (красные кружки).

тельных атомов Н, как показано на рис. 5.11(а). На этом изображении отмечены четыре разных элементарных ячейки. Элементарная ячейка № 1 – это обычная элементарная ячейка с семью яркими пятнами. Элементарные ячейки № 2–4 имеют дополнительное яркое пятно, отмеченное красными кружками. Положение этого дополнительного атома водорода хорошо соответствует трем обведенным красными кружками атомам Si, показанным на рис. 5.11(б), которые находятся в той же подрешетке, что и атомы Si, смещенные вверх в половине элементарной ячейки с шестью атомами водорода. Эти три атома Si, изначально сдвинутые на более низкую высоту по сравнению с атомами, уже адсорбированными водородом, должны легко смещаться вверх, когда к ним дополнительно присоединяются атомы водорода. Примечательно, что полностью гидрогенизированное силициновое покрытие может быть полностью восстановлено до его первоначального состояния путем отжига образца до температуры  $\sim 450$  К. Как показано на рис. 5.7(б), обычная монослойная структура силицена –  $(3 \times 3)$  – и доменная граница полностью восстанавливаются после десорбции водорода. Цикл адсорбции-десорбции может повторяться много раз без разрушения пленки силицена, если сверхвысоковакуумная система достаточно чистая. Относительно низкая температура десорбции согласуется с более низким значением энергии связи Н на силицене (2.67 эВ на атом Н) по сравнению с таковой на графене (6.56 эВ на атом Н) [407]. В случае графена температура десорбции достигает 1100 К [410]. Легко обратимое гидрирование монослоя силицена позволяет предположить, что он может быть полезен для



**Рис. 5.12.** Кривые  $dI/dV$ , измеренные на поверхности фазы  $3 \times 3$  чистого силицена (черная кривая) и гидрогенизированного силицена- $3 \times 3$  (красная кривая).

контролируемого хранения водорода. Возможно ли увеличение ширины запрещенной зоны в силиcene благодаря адсорбции водорода? С этой целью были проведены СТС измерения на силиcene- $3 \times 3$  до и после гидрирования, которые показаны на рис. 5.12. К сожалению, из приведенных экспериментальных данных не представляется возможным достоверно утверждать о появлении энергетической щели в спектре. Для получения дальнейшей информации были проведены вычисления для получения спроецированных на поверхностные слои энергетических зон силицена  $3 \times 3$  и гидрогенизированного силицена  $3 \times 3$ , включая подложку Ag(111) (рис. 5.13). Обнаружено, что слои как чистого силицена, так и гидрогенизированного силицена имеют существенное межфазное взаимодействие с Ag(111), что не позволяет наблюдать присущие силицену электронные свойства. В целом системы имеют металлические свойства. Для изучения истинных электронных свойств чистого/гидрогенизированного силицена необходимо найти способы устранения эффекта подложки, например, отщипить слой силицена от поверхности Ag(111).



**Рис. 5.13.** Спроецированные на поверхностные слои энергетические зоны (а) силицена  $3 \times 3$ , (б)  $6H$ -силицена и (в)  $7H$ -силицена на поверхности  $Ag(111)$ . Толщина пунктирной линии указывает на вклад уровня в энергетические состояния.

### § 5.3. Выводы по главе 5

1. Выявлен структурный переход на поверхности силицена в результате адсорбции водорода, заключающийся в перегруппировке атомов кремния в двух смещенных относительно друг друга по вертикали подрешетках. После отжига поверхности силицена, адсорбировавшего водород, происходит возврат к изначальной фазе чистого силицена. Обнаруженный обратимый процесс адсорбции/десорбции атомов водорода открывает новые перспективы создания устройств для хранения водорода.
2. Обнаружено сильное межфазное взаимодействие как чистого, так и гидrogenизированного силицена с поверхностью  $Ag(111)$ . Совместное использование СТС-измерений и DFT-вычислений выявило наличие металлических свойств исследуемых структур. Найденный механизм гидрирования силицена позволит в перспективе осуществлять локальное изменение электронных и магнитных свойств гидrogenизированного силицена, таких как контролируемое изменение ширины запрещенной зоны и переход из немагнитного в ферромагнитное состояние при неполном насыщении поверхности силицена водородом.

---

## ГЛАВА 6

### Фазовые переходы на поверхности объемных металлических стекол

---

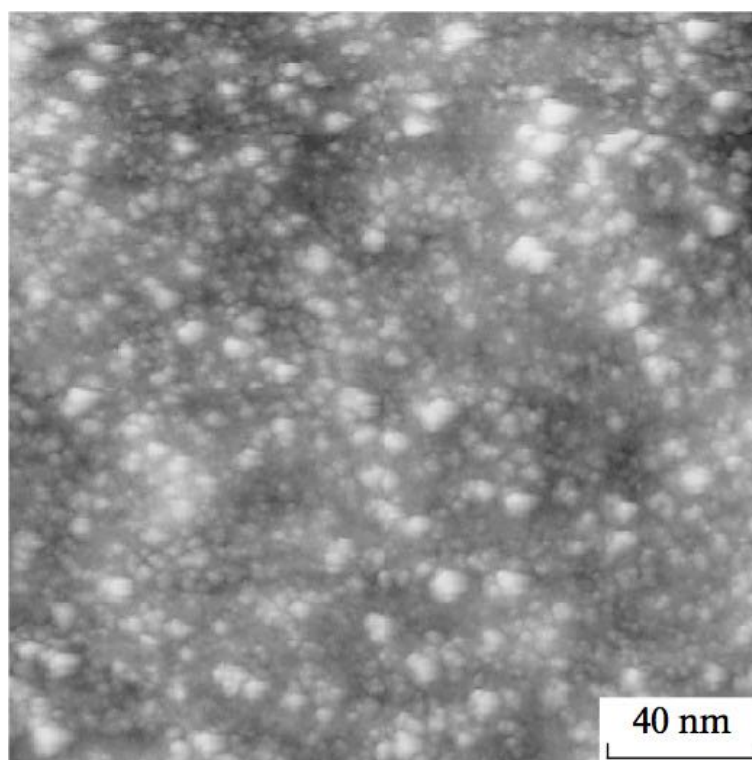
#### § 6.1. Введение

Аморфные металлические стекла были классифицированы в отдельный класс материалов, начиная с классических экспериментов по быстрой закалке сплавов AuSi, проведенных в работе [39]. Позже был выделен новый класс металлических стекол, называемый объемными металлическими стеклами с высокой способностью к стеклообразованию [422, 423]. Физико-химические свойства металлических сплавов в аморфном состоянии значительно отличаются от свойств металлических сплавов в кристаллическом состоянии. Значения прочности и твердости аморфных сплавов выше, чем у кристаллов, а модуль упругости несколько ниже, чем в кристаллическом состоянии. Разница в модуле упругости может быть вызвана более рыхлой структурой металлических стекол из-за меньшего числа ближайших соседей по атомной структуре. «Разупорядоченная» локальная структура металлических стекол отвечает за их прочность, твердость и формуемость. Было также высказано предположение, что основной причиной высокой коррозионной стойкости является отсутствие специфических кристаллографически «упорядоченных» дефектов, характерных для кристаллической структуры. Такое уникальное сочетание свойств сплавов очень важно для создания новых материалов с заданными параметрами. Таким образом, в настоящее время интенсивные экспериментальные и теоретические исследования таких структур на наномасштабном уровне имеют большое значение. Микротопография дефектов нанометрового размера в металлических стеклах была недавно изучена с помощью просвечивающей электронной микроскопии [424]. Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) была также применена [425] для получения кинофрагмента длительностью до 1000 минут, характеризующего изображение поверхности металлических стекол с временным разрешением, равным 1 минуте. Было показано, что перегруппировки поверхностных кластеров происхо-

дят почти исключительно в результате скачкообразного изменения двух состояний. Большинство исследований, посвященных изучению металлических стекол, были ориентированы на получение информации о микротопографии поверхности. Для этих целей в основном использовались просвечивающий электронный микроскоп и дифракционные методы [426]. Спектроскопическая информация была получена из фотоэмиссионных экспериментов [427]. Структура металлического стекла  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$  была также исследована методом неупругого рассеяния нейтронов [428]. Использование сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии (СТМ/СТС) в рамках данной работы позволяет изучать топографию и проводить спектроскопическое исследование поверхностей металлических стекол на нанометровой площади. Поэтому структурные исследования в сочетании с локальным электронным анализом структуры с использованием СТМ/СТС являются важными и привлекательными для анализа микроскопического происхождения необычных свойств металлических стекол.

## § 6.2. Электронная структура металлических стекол

Металлическое стекло  $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$  (объемные образцы) было приготовлено в форме стержня диаметром 1 мм [429]. Металлическое стекло на основе Ni было выбрано из-за его более высокой термостойкости к кристаллизации по сравнению с стеклами на основе Cu и Zr [430]. Для размещения в держателе СТМ стержни были разрезаны вдоль. Для получения плоской зеркальной поверхности использовались шлифовальные пасты с размерами частиц 5, 1 и 0.05 мкм. Качество подготовленной поверхности контролировалось с помощью оптического микроскопа. Перед установкой образцов в держатель СТМ они последовательно очищались ацетоном и дистиллированной водой в ультразвуковой ванне. В условиях сверхвысокого вакуума образцы дегазировали при 400° С в течение 24 часов. Для получения чистой поверхности применялось ионное распыление аргона (1.5 кВ, 30 мкА, 60 мин) при давлении аргона  $9.0 \times 10^{-6}$  Торр. На заключительном этапе подготовки поверхности образцы снова подвергались нагреву при 400°С (что на 257°С ниже температуры кристаллизации 657°С [429]) в течение 12 ч в диапазоне давлений  $10^{-10}$  Торр. Все эксперименты проводились с использованием коммерческой системы UHV Omicron с базовым давлением  $1 \times 10^{-10}$  Торр при комнатной температуре. В качестве



**Рис. 6.1.** Типичное топографическое СТМ-изображение поверхности  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$ , полученное в режиме постоянного тока;  $20 \times 20 \text{ нм}^2$ ;  $V_t = -1.5 \text{ В}$ ;  $I_t = 57 \text{ нА}$ .

зондирующих острий использовались вольфрамовые иглы, полученные методом электрохимического травления. Для удаления оксидного слоя с кончиков СТМ острий использовался их термический нагрев до  $1200^\circ\text{C}$  в условиях сверхвысокого вакуума ( $1.0 \times 10^{-10}$  Торр). Все представленные в данной части работы СТМ-изображения были получены в режиме постоянного тока. Токковые изображения в режиме туннельной спектроскопии (CITS) были получены с напряжением смещения, приложенным к образцу, в то время как зондирующее острие СТМ было виртуально заземлено. Топографические изображения имеют разрешение  $400 \times 400$  точек, а CITS изображения —  $80 \times 80$  точек. Спектр  $I(V)$  измерялся в каждой пятой точке каждой пятой строки кадра сканирования. Типичное СТМ изображение постоянного тока поверхности  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$  представлено на рис. 6.1. СТМ-изображения показали, что поверхность состоит из кластеров с типичным размером около 5–10 нм с отсутствием какой-либо упорядоченной структуры. Предполагается, что поверхность образца может рассматриваться как неупорядоченная структура, образованная множеством случайных кластеров. Размер каждого кластера  $d$ , а также его спектр  $\varepsilon_p$  случайны. Определим верхнюю и нижнюю границы спектра  $i$ -го кластера как  $A_i$  и  $W_i$  соответственно. Положения границ спектра относительно уровня



Ферми  $E_F$  также случайны. Наблюдаемое поведение спектра туннельной проводимости  $\sigma_T(\text{eV})$ , усредненного по большому количеству кластеров, демонстрирует энергетическую псевдощель в окрестности  $E_F$ . Кроме того, в эксперименте наблюдается линейная часть в зависимости туннельной проводимости от приложенного напряжения смещения ( $\sigma_T(\text{eV}) \sim \text{eV}$  для  $\text{eV} \simeq 0.1$ ). Чтобы объяснить такое поведение  $\sigma_T(\text{eV})$ , предложена простая модель, учитывающая упругое рассеяние электронов на примесях внутри каждого кластера и на случайных дефектах на границах кластеров при наличии внутрикластерного кулоновского взаимодействия рассеивающих электронов. Аналогичная модель была использована для получения слабых локализационных поправок к электронной плотности состояний в режиме слабой локализации [431–434]. Каждый  $i$ -й кластер может быть описан гамильтонианом:

$$\widehat{H}_{c,l}^i = \sum_{p,\sigma} \varepsilon_p^i c_{p\sigma}^{+i} c_{p\sigma}^i + \sum_{p,p'} U_{pp'} c_{p\sigma}^{+i} c_{p'\sigma}^i + \sum_{p,p',g} V_g c_p^{+i} C_{p'}^{+i} C_{p-g}^i C_{p'+g}^i + h.c.$$

Первый член гамильтониана  $\widehat{H}_{c,l}^i$  описывает свободные электроны со спином  $\sigma$  и импульсом  $p$  внутри каждого кластера, второй соответствует рассеянию электронов внутри  $i$ -го кластера в поле потенциала от случайных дефектов, а третий член описывает кулоновское взаимодействие внутри  $i$ -го кластера. Здесь  $V_g = e^2/g^2$ —чистое кулоновское взаимодействие в представлении Фурье,  $c_{p\sigma}^i/c_{p\sigma}^{+i}$ —операторы уничтожения/рождения электронов со спином  $\sigma$  внутри кластера. Преобразование Фурье случайного потенциала, ответственного за рассеяние электронов внутри  $i$ -го кластера, описывается величиной  $U_{pp'}$ . Корреляционную функцию случайного потенциала можно записать как  $\langle U_{pp'} U_{pp''} \rangle = \overline{U^2} \delta(p'' - p')$ . В режиме слабой локализации взаимосвязь между  $U_{pp'}$  и  $V_g$  дает изменения в плотность электронных состояний кластера  $\nu(\varepsilon) = \nu_0 + \delta\nu(\varepsilon)$ , где  $\nu_0$ —невозмущенная плотность электронных состояний и  $\delta\nu(\varepsilon)$ —изменения, вызванные взаимодействием. Будем полагать, что межкластерное взаимодействие мало по сравнению с взаимодействием внутри кластера и приводит к малым изменениям  $\nu(\varepsilon)$ . Изменения локальной плотности электронных состояний, вызванные туннельным током и неравновесными эффектами при использовании предложенного метода, не принимаются во внимание. Определим основные масштабы для выбранной модели:  $E_F$ ,  $p_F$ ,  $V_F$ —энергия Ферми, момент и скорость соответственно. В дальнейшем обсуждении будет использоваться си-

стема единиц СГС. Величину упругого рассеяния можно определить как  $\hbar\tau^{-1} = \overline{U^2}\nu_0 = \gamma$ ;  $\tau$ –время свободного пробега,  $D \simeq V_F^2\tau$ –коэффициент диффузии вследствие упругого рассеяния электронов,  $l = V_F\tau$ –средняя длина свободного пробега между атомами рассеяния,  $d$ –размер кластера и  $\lambda = 4\pi e^2\nu_0$ –длина экранирования Томаса – Ферми в случае кулоновского взаимодействия. В режиме слабой локализации  $\frac{p_F l}{\hbar} \gg 1$ ;  $\frac{\omega\tau}{\hbar} \ll 1$ , где  $\omega$ –изменение энергии электрона, вызванное неупругим кулоновским взаимодействием,  $\tau_\varphi = \frac{\hbar}{\omega}$ –характерное время для неупругого рассеяния (время дефазировки). С учетом перенормировки кулоновского взаимодействия введением упругого рассеяния электронов на случайном примесном потенциале и конечных значений границ энергетического спектра электронов для  $i$ -го кластера можно получить изменения плотности электронных состояний электронов, аналогичные [435–437]:

$$\frac{\delta\nu(\varepsilon)}{\nu_0} \sim - \left(\frac{e^2}{d}\right) \left(\frac{\lambda^2}{d^2}\right) \frac{1}{E_{th}} \left( \arctan \frac{\varepsilon + A_i}{\gamma} - \arctan \frac{\varepsilon - W_i}{\gamma} \right) \left( \frac{d_i}{l} - \sqrt{\frac{\varepsilon}{E_{th}}} \right)$$

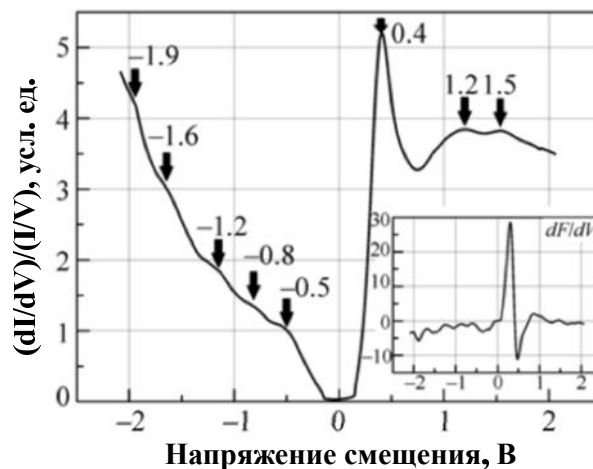
$E_{th} = \frac{\hbar D}{d^2}$ –энергия Таулесса;  $A_i, W_i$ –определяют энергетические уровни  $i$ -го кластера и зависят от размера, формы и окружения  $i$ -го кластера. В окончательном выражении  $A_i, W_i, d_i$  должны быть заменены их средними значениями (для всех кластеров)  $\overline{A}, \overline{W}, \overline{d}$ . При выполнении условия

$\frac{\varepsilon}{\overline{W(A)}} \ll 1$ , можно записать:

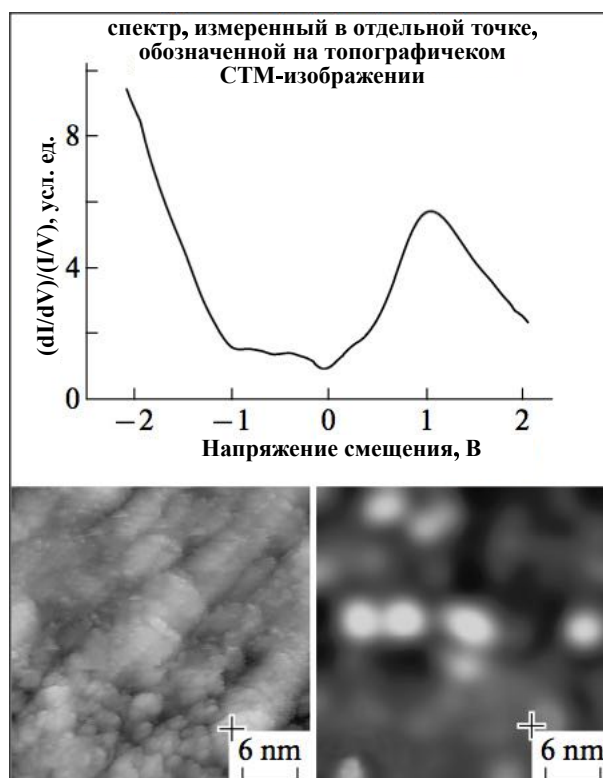
$$\frac{\delta\nu(\varepsilon)}{\nu_0} \sim - \left(\frac{e^2}{d}\right) \left(\frac{\lambda^2}{d^2}\right) \frac{1}{E_{th}} \times \\ \times \left[ \left( \arctan \frac{\overline{A}}{\gamma} + \arctan \frac{\overline{W}}{\gamma} \right) \left( \frac{d_i}{l} - \sqrt{\frac{\varepsilon}{E_{th}}} \right) + \left( \frac{\gamma}{\overline{W}^2 + \gamma^2} - \frac{\gamma}{\overline{A}^2 + \gamma^2} \right) \left( \frac{\overline{d}}{l} \varepsilon \right) \right]$$

При выполнении условия  $\varepsilon/\gamma \ll 1$  в зависимости плотности состояний от энергии электрона доминирует квадратичная зависимость. Из СТМ/СТС экспериментов можно получить нормированную туннельную проводимость  $\sigma_T(eV)$ , усредненную по всем кластерам. В случае неразрушающих измерений (изменение исходного спектра, вызванное туннельным током и неравновесными эффектами, не учитывается):  $\frac{\delta\nu(\varepsilon)}{\nu_0} \Big|_{\varepsilon=eV} \sim \frac{\delta\sigma(eV)}{\sigma_T(eV)}$  Для энергий выше 0.1 эВ можно наблюдать линейную зависимость туннельной проводимости от приложенного напряжения смещения. Для размера кластера размером около 10 нм величина упругого рассеяния может быть порядка 0.1 эВ. Таким образом, поведение  $\sigma_T(eV)$ , усредненное по большому количеству кластеров, может быть аппроксимировано линейной зависимостью для  $eV > 0.1$  эВ. На рис. 6.2 показана экспериментальная зависимость усредненной нормированной туннельной проводимости от напряжения смещения. Энергетическая псевдощель может наблюдаться вблизи

Усредненная нормированная туннельная проводимость,  
полученная из 1600 кривых, измеренных на площади  $30 \text{ нм} \times 30 \text{ нм}$

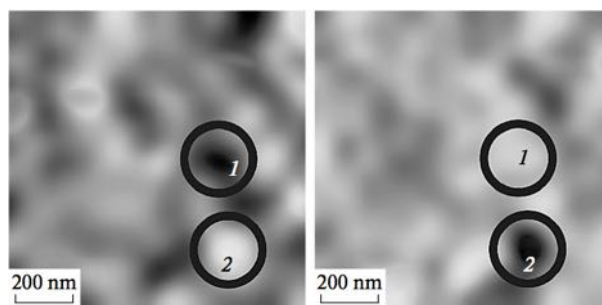


**Рис. 6.2.** Электронная плотность состояний поверхности  $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$ , полученная путем усреднения 6400 кривых, измеренных в каждой 5-й точке CITS-изображения площадью  $30 \times 30 \text{ нм}^2$ . Первая производная изображенной кривой показана на вставке.

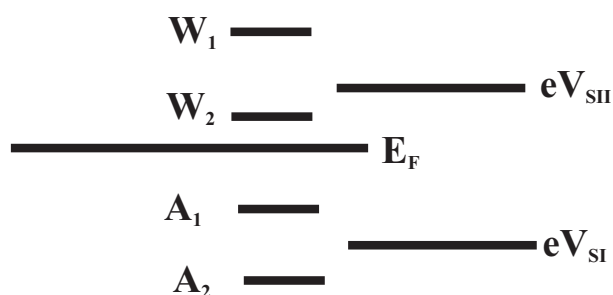


**Рис. 6.3.** СТМ-изображение постоянного тока ( $400 \times 400$  точек;  $30 \times 30 \text{ нм}^2$ ;  $V_t = -2.0 \text{ В}$ ;  $I_t = 130 \text{ нА}$ ) и CITS-изображение ( $30 \times 30 \text{ нм}$ ;  $V_t = 1.09 \text{ В}$ ) показаны в нижней левой и правой частях рисунка соответственно. Локальная плотность состояний поверхности  $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$ , полученная в одной точке, помеченной крестиком, показана в верхней части рисунка.

уровня Ферми. Вставка на рис. **6.2** показывает производную изображенной кривой. Таким образом, экспериментальные данные показывают возможность линейного приближения нормированной туннельной проводимости, как было описано в теории. Дополнительные особенности усредненной нормированной туннельной проводимости, отмеченные стрелками, связаны с наличием локализованных состояний в каждом отдельном кластере на поверхности  $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$ . Каждый кластер имеет свою собственную электронную структуру (рис. **6.3**), и видимые в их локальной плотности электронных состояний пики соответствуют энергетическому спектру локализованных состояний отдельных кластеров. Туннельный спектр, изображенный на рис. **6.2**, демонстрирует информацию о нормированных туннельных спектрах проводимости, усредненных по множеству поверхностных кластеров. На рис. **6.3** можно наблюдать СТМ-изображение постоянного тока и CITS-изображение одного и того же участка поверхности. В данном случае кластер, отмеченный крестиком на топографическом изображении, появляется на CITS-изображении как яркое пятно. Яркое пятно на снимках CITS соответствует максимумам туннельного тока. Некоторые пики, наблюдаемые в спектре усредненной туннельной проводимости, могут быть найдены в спектрах отдельных кластеров. Предположительно, дополнительные пики обусловлены локализованными примесными состояниями внутри выбранного кластера. Поскольку на рис. **6.3** кластер выглядит как яркое пятно в CITS-изображениях для обеих полярностей приложенного напряжения смещения, по-видимому, в данном случае CITS-изображения отражают в большей степени особенности топографической структуры, которая преобладает над особенностями, связанными с LDOS. Иную ситуацию можно наблюдать на рисунке **6.4**, где показаны два CITS-изображения одного и того же участка поверхности. Два разных кластера на изображении STM отмечены номерами «1» и «2». Левое изображение на рис. **6.4** является CITS-изображением при положительном напряжении смещения. Верхний кластер «1» выглядит как темное пятно, а кластер «2» выглядит как светлое пятно. Правое изображение на рис. **6.4** является CITS-изображением при отрицательном напряжении смещения. В этом случае мы можем наблюдать противоположную ситуацию. Верхний кластер «1» становится видимым как светлое пятно, в то время как нижний кластер «2» виден как темное пятно. Принципиальная схема на рис. **6.5** помогает объяснить наблюдаемое поведение двух кластеров с разными энергетическими уровнями



**Рис. 6.4.** CITS-изображения ( $100 \times 100$  нм<sup>2</sup>), измеренные при 0.31 В (слева) и -0.28 В (справа), показывают один и тот же участок поверхности; «1» и «2» обозначают два разных кластера, видимых в режиме CITS.



**Рис. 6.5.** Схематическая диаграмма энергетических уровней для двух различных кластеров на поверхности  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$ .

ми. Большинство состояний для кластеров «2» и «1» заполнены и пусты соответственно. Туннельный ток определяется локальной плотностью состояний с энергиями  $\varepsilon$ : ( $E_F < \varepsilon < E_F + eV$ ):  $I(eV, r) \sim \int_{E_F}^{E_F + eV} \nu(r, \varepsilon) d\varepsilon$ . Таким образом, для напряжения смещения  $eV_{SI}$  кластер «2» появляется на CITS-изображении как яркое пятно, а кластер «1» выглядит как темное пятно. Для  $eV_{SII}$  ситуация противоположна. Анализируя изображения CITS, можно получить некоторую информацию об относительных значениях границ энергетического спектра и локальной плотности электронных состояний отдельных кластеров.

### 6.2.1. Краткие выводы

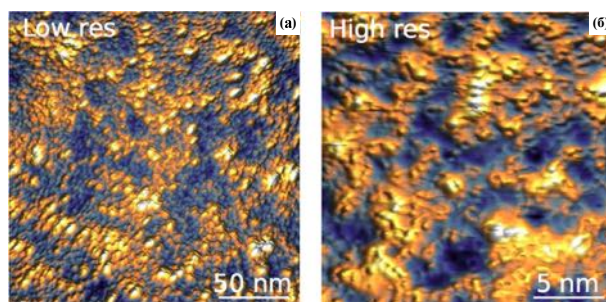
1. Выполнены сверхвысоковакуумные СТМ/СТС-измерения топографии поверхности и электронных свойств металлических стекол при комнатной температуре. На поверхности металлического стекла  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$  обнаружено большое количество кластеров размером около 5–10 нм. В соответствии с предложенной теоретической моделью выявлена энергетическая псевдощель при энергии Ферми и область нормированной туннельной проводимости, показывающей линейную

зависимость от приложенного напряжения смещения. Дополнительные особенности усредненной нормированной туннельной проводимости связаны с наличием локализованных состояний в отдельных кластерах на поверхности  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$ .

2. Теоретический анализ упругого рассеяния электронов на примесях внутри каждого кластера и на случайных дефектах на границах кластеров при наличии внутрикластерного кулоновского взаимодействия может быть применен для объяснения результатов эксперимента при учете конечных значений границ электронного спектра.

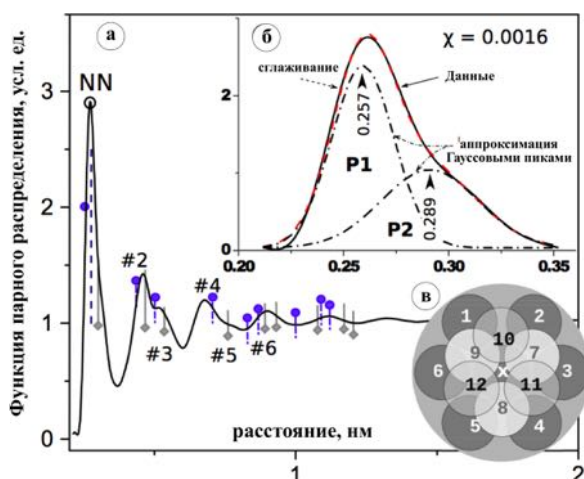
### **§ 6.3. Основные результаты, полученные методами СТМ/СТС, рентгеновской дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии. Возникновение двух поверхностных фаз $Ni_3Nb$ , $Ni_6Nb_7$ и метастабильной реконструкции поверхности $(3 \times 3)-Ni(111)$**

В этой части работы представлены результаты исследования структурной эволюции и кристаллизации объемного металлического стекла на основе Ni методами рентгеновской дифракции (РД), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), нано-лучевой дифракции (НЛД), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), сканирующей зондовой микроскопии/спектроскопии (СТМ/СТС) и с помощью анализа функции радиального распределения (РРФ). Слиток сплава  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$  был приготовлен путем дуговой плавки смеси Ni (степень чистоты 99.99 %) и Nb (степень чистоты 99.9 %) в атмосфере аргона. Из этого слитка был изготовлен объемный образец в виде стержня диаметром 1 мм методом литья под давлением в атмосфере аргона. Структура литых образцов была исследована с помощью обычной рентгеновской дифрактометрии. Методика приготовления образцов для СТМ/СТС экспериментов подробно описана в предыдущем разделе. Исследования с помощью ПЭМ проводились с использованием микроскопа JEOL JEM 2010, работающего при напряжении 200 кэВ. Образцы для ПЭМ были подготовлены механически (до толщины до 10 мкм) с последующей ионной полировкой (вплоть до прозрачности для электронного пучка). Во избежание структурного повреждения энергия ионного пучка поддерживалась на уровне 2.0 кэВ. Картины



**Рис. 6.6.** (а) СТМ-изображение образца  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$  в аморфном состоянии;  $200\text{ нм} \times 200\text{ нм}$ ;  $V_t = -2.0\text{ В}$ ,  $I_t = 40\text{ нА}$ , (б) СТМ-изображение образца  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$  в аморфном состоянии,  $20\text{ нм} \times 20\text{ нм}$ ;  $V_t = -2.1\text{ В}$ ,  $I_t = 103\text{ нА}$ . Обратите внимание на разницу в среднем размере кластера.

нанолучевой дифракции также были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Дифракционные измерения с использованием рентгеновского синхротронного излучения проводились на станции ID11 в Европейском Центре Синхротронных Исследований (ESRF) (г. Гренобль, Франция) с применением двойного кремниевого монохроматора с азотным охлаждением. Энергия фотона составляла 94 кэВ. После поправки на рассеяние в воздухе, поляризацию, поглощение [438] и на комптоновское рассеяние [439] измеренная интенсивность была преобразована в абсолютные единицы с помощью обобщенного Крог-Моэ-Норман (Krogh-Moe-Norman) метода [440, 441] с использованием рентгеновских коэффициентов атомного рассеяния и аномальные дисперсионные поправки [442]. Суммарный структурный фактор  $S(Q)$  (вектор  $Q$ -рассеяния) и интерференционная функция  $Q_i(Q)$  были получены из интенсивности когерентного рассеяния с использованием атомных факторов рассеяния [443]. Значения  $Q_i(Q)$  менее  $18\text{ нм}^{-1}$  плавно экстраполировались до  $Q=0$ . Функции радиального распределения и парного распределения были получены с помощью преобразования Фурье функции  $Q_i(Q)$ . На рис. 6.6 показаны типичные СТМ-изображения поверхности металлического стекла  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$  в аморфном состоянии. После ионной бомбардировки образец нагревался до 673 К. Изображение СТМ высокого разрешения (рис. 6.6(б)) показывает структуру поверхности, состоящую из кластеров размером 8 – 10 Å. Небольшие кластеры на поверхности имеют тенденцию к объединению, образуя кластеры с типичным размером около 50 Å [444] (рис. 6.6(а)). Предполагается, что поверхность образца может рассматриваться как неупорядоченная структура, образованная набором случайных кластеров. Чтобы получить информацию о ближнем и среднем радиусе упорядочения, функ-

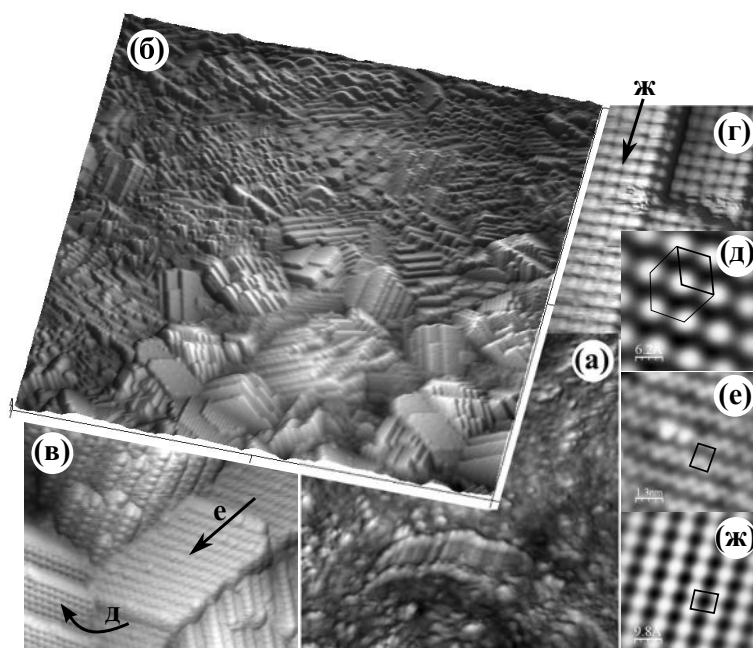


**Рис. 6.7.** (а) Нормализованная функция радиального распределения для образца  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$  в аморфном состоянии. (б) демонстрирует тонкую структуру первого видимого пика. На вставке (б) показана деконволюция первого пика в компоненты  $Ni-Ni$  и  $Nb-Nb$ . Местоположения и интенсивности пиков, предсказанные по модели эффективной кластерной упаковки, показаны для связей  $Ni-Ni$  и  $Nb-Nb$ . Также показаны предсказанное местоположение и интенсивность  $Nb-Ni$  пика с учетом взаимодействия с ближайшими соседними атомами. (в) Схематическая модель отдельного кластера, наблюдаемого на поверхности  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$  в аморфном состоянии. Атомы 10, 11, 12 расположены в верхнем слое,  $x$ , 1, 2, 3, 4, 5, 6 в среднем слое и 7, 8, 9 в нижнем слое. Расстояние между атомом « $x$ » и любыми соседними атомами (1–12) составляет 2.57 Å. Внешний контур соответствует среднему размеру кластера, наблюдаемого в СТМ экспериментах.

ция радиального распределения (рис. 6.7) была выведена из синхротронного рентгеновского спектра. Модель эффективной кластерной упаковки [47, 445, 446] использовалась для оценки местоположения и интенсивности пиков функции радиального распределения, давая наиболее четкую структурную интерпретацию. Как гранецентрированная кубическая структура (ГЦК), так и гексагональная плотно упакованная структура (ГПУ) упаковки кластеров дают практически эквивалентные пики и интенсивности. Далее для описания будет использоваться ГЦК упаковка кластеров. Контакт между двумя атомами одного сорта неизбежен в металлических стеклах с высоким процентным содержанием двух компонентов, поэтому пик ближайшего соседа (NN или 1-й) включает вклады как  $Ni-Ni$ , так и  $Nb-Nb$ , показанные как P1 и P2 соответственно на вставке на рис. 6.7. Частичные координационные числа оцениваются из модели эффективной упаковки кластеров [447]:  $Z_{NiNi}=7.56$ ,  $Z_{NiNb}=5.42$ ,  $Z_{NbNi}=11.1$ ,  $Z_{NbNb}=3.61$ , так что основной вклад в пик NN вносит межатомное расстояние  $Nb-Ni$  (Рис. 6.7). Расположение и интенсивность 2-го и 3-го пиков при 4.6 и 5.2 Å хорошо предсказаны и представляют расстояния между кластерами, которые пе-

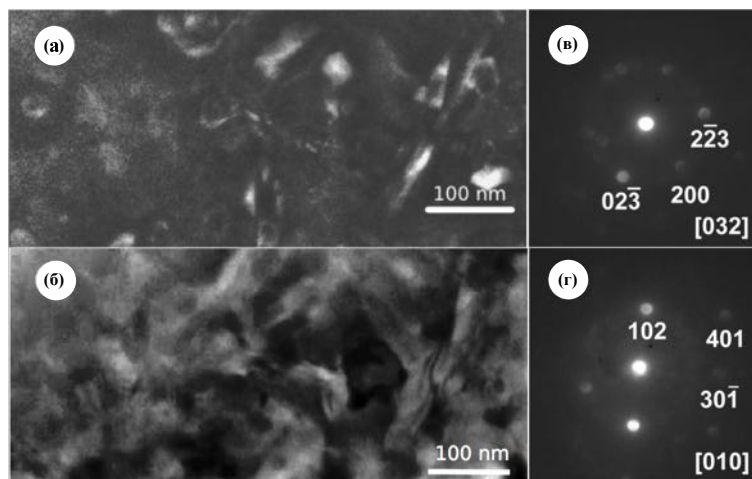


рекрываются в первых координационных сферах. 2-й и 3-й пики представляют атомы на  $\gamma$ - (участок в центре тетраэдра, образованного кластерами в ГЦК упаковке) и  $\beta$ - (участок в центре октаэдра, образованного кластерами в ГЦК упаковке) участках модели эффективной кластерной упаковки соответственно. Пики №4 и №5 при приблизительно 6.8 и 7.7 Å представляют наиболее близкий контакт между неперекрывающимися кластерами вдоль направлений  $\langle 110 \rangle$  элементарной ячейки кластера. Разница между этими двумя пиками происходит из-за разницы между атомными расстояниями Ni-Ni (№4) и Nb-Nb (№5). Пик №6 является следующим ближайшим расстоянием между неперекрывающимися кластерами вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  кластерной элементарной ячейки. Модель эффективной кластерной упаковки не позволяет оценить расстояние Nb-Ni за пределами первой координационной сферы, но согласие между предсказанием и экспериментом все еще хорошее на расстояниях около 1 нм. Положение первого пика (P1) (вставка на рис. 6.7) позволяет оценить расстояние до ближайшего соседнего атома (в нашем случае 2.57 Å). Очевидно, что расстояния между атомами Ni и Nb ( $R_{Ni-Nb}=2.72$  Å) и между двумя ближайшими атомами Ni ( $R_{Ni-Ni}=2.5$  Å) могут вносить вклад в первый пик. Второй пик (P2) расположен при 2.89 Å и может отвечать за расстояние между двумя ближайшими атомами Nb ( $R_{Nb-Nb}=2.94$  Å). Площадь первого максимума свидетельствует о количестве ближайших соседей или координационном числе «Z». В рассмотренном случае координационное число равно 12.47, и было получено путем вычисления интеграла по кривой функции радиального распределения от расстояния в диапазоне значений, дающих вклад для первого пика от 0.22 до 0.35 нм (это означает, что поверхность содержит равное количество кластеров с 12 ближайшими соседями (13 атомов)). На рис. 6.7 показана модель одного кластера, состоящего из 13 атомов (атом, обозначенный «х», имеет 12 соседей). Расстояние между атомом «х» и любым из соседних атомов составляет 2.57 Å. В предложенной модели использовались значения 1.25 и 1.47 Å для радиусов атомов Ni и Nb соответственно (металлические радиусы Гольдшмидта) [448]. Таким способом можно оценить минимальный размер кластера (все атомы кластера являются атомами Ni) и максимальный размер (все атомы кластера являются атомами Nb). Полученные значения (7.64 и 8.08 Å) хорошо согласуются с измерениями СТМ (8 – 10 Å). Более точное приближение может быть достигнуто с помощью DFT-моделирования. В любом случае, ошибка оценки

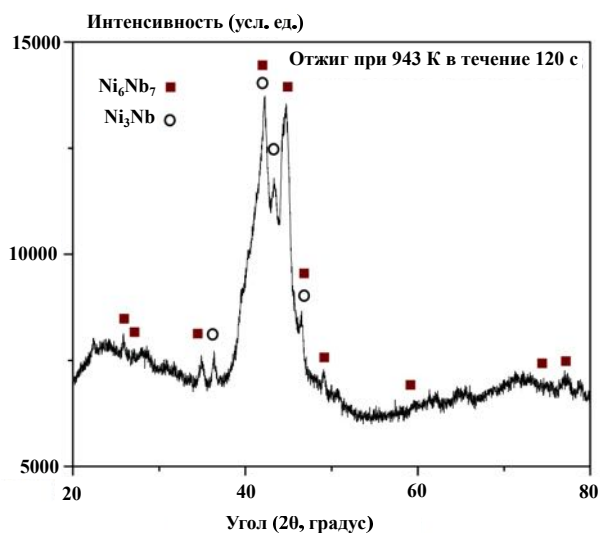


**Рис. 6.8.** (а) СТМ-изображение постоянного тока поверхности  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$  на начальной стадии кристаллизации. Образец  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$  отжигался при 883 К;  $100\text{ нм} \times 100\text{ нм}$ ;  $V_t = -2.0\text{ В}$ ;  $I_t = 67\text{ нА}$ ; (б) СТМ-изображение образца  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$ , отожженного при 973 К, представляющего наноструктурированную эвтектику;  $150\text{ нм} \times 150\text{ нм}$ ;  $V_t = -2.1\text{ В}$ ;  $I_t = 62\text{ нА}$ ; (в) СТМ-изображение поверхности образца  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$ , отожженного при 973 К, представляющего наноструктурную эвтектику;  $30\text{ нм} \times 30\text{ нм}$ ;  $V_t = -2.1\text{ В}$ ;  $I_t = 62\text{ нА}$ ; (г) СТМ-изображение поверхности образца  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$ , отожженного при 973 К, представляющее часть площади поверхности, наблюдаемой на СТМ-изображении, представленного на (б);  $15\text{ нм} \times 15\text{ нм}$ ;  $V_t = -1.8\text{ В}$ ;  $I_t = 105\text{ нА}$ ; (д) СТМ-изображение высокого разрешения области, обозначенной стрелкой «д» на рис. (в):  $3.1 \times 3.1\text{ нм}$ ;  $V_t = -2.1\text{ В}$ ;  $I_t = 62\text{ нА}$ ; (е) СТМ-изображение высокого разрешения области, обозначенной стрелкой «е» на рис. (в):  $6.5 \times 6.5\text{ нм}$ ;  $V_t = -2.1\text{ В}$ ;  $I_t = 62\text{ нА}$ ; (ж) СТМ-изображение высокого разрешения области, показанной на рис. (г) и обозначенной стрелкой ж:  $4.9\text{ нм} \times 4.9\text{ нм}$ ;  $V_t = -2,1\text{ В}$ ;  $I_t = 105\text{ нА}$ .

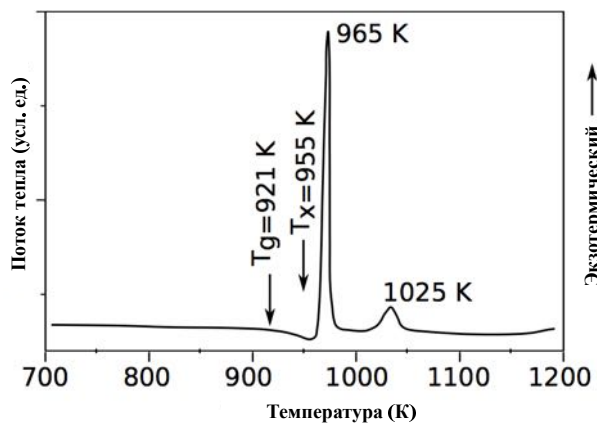
пространственного размера должна быть относительно небольшой, так как локальное распределение электронной плотности состояний для металла можно рассматривать как простую суперпозицию металлических радиусов. Для анализа начальной фазы кристаллизации металлического стекла  $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$  образцы подвергали поэтапному отжигу, начиная с 883 К (температура кристаллизации 955 К при 40 К/мин.) до 973 К. Замечено, что поверхностная кристаллизация начинает проявляться даже при самой низкой температуре 883 К (рис. 6.8(а)), т. е. при температуре, заметно меньшей, чем объемная эвтектическая [449]. Это явление может быть связано с поверхностно-индуцированной кристаллизацией [450]. Температура плавления Ni (1726 К) почти в два раза меньше, чем температура плавления Nb (2741 К). Если металлическое стекло имеет локальные объемы, обогащенные Ni, атомы Ni могут приобретать дополнительную подвижность в этих областях при температурах, значительно ниже температуры кристаллизации. При 900 К коэффициент самодиффузии Nb в семь раз ниже, чем у Ni [448]. В этом случае возможно образование нанокристаллитов из одного из компонентов аморфного стекла (например, нанокристаллов Ni). Увеличение как времени отжига, так и температуры приводит к локальному образованию эвтектических фаз (в нашем случае  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  и  $\text{Ni}_6\text{Nb}_7$ ). Полагаем, что фазы  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  и  $\text{Ni}_6\text{Nb}_7$  растут одновременно. Атомные плоскости толщиной в несколько атомных слоев, выходящие на поверхность (рис. 6.8(б)), наиболее вероятно представляют собой эвтектическую структуру, состоящую из фаз с различным содержанием Ni. Кристаллизация объемного металлического стекла  $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$  также была исследована с помощью ПЭМ. Изображения темного и светлого поля для образца  $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$ , отожженного при 973 К, показаны на рис. 6.9(а, б) соответственно. Наноструктурированная эвтектика видна на рис. 6.9. Результаты, полученные из измерений дифракции нано-лучей, ясно демонстрируют существование обеих упомянутых выше фаз  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  и  $\text{Ni}_6\text{Nb}_7$  в объеме образца (рис. 6.9(в, г)). На рис. 6.10 показана рентгенограмма начальной кристаллизации образца металлического стекла  $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$ . На диаграмме видно несколько хорошо различимых пиков, соответствующих фазам  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  и  $\text{Ni}_6\text{Nb}_7$ , отмеченным прямоугольниками и кружками соответственно. На рис. 6.11 приведена кривая дифференциальной сканирующей калориметрии сплава  $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$ . Из приведенной диаграммы видно существование эндотермического перехода, характеризующегося температурой стеклования  $T_g =$



**Рис. 6.9.** ПЭМ изображения темного (а) и светлого поля (б) для образца, отожженного при 973 К в течение 120 секунд, представляют собой наноструктурированную эвтектику. (в) картины нанолучевой дифракции, полученные от фазы  $Ni_3Nb$  в эвтектической смеси. (г) картины нанолучевой дифракции, полученные от фазы  $Ni_6Nb_7$  в эвтектической смеси.

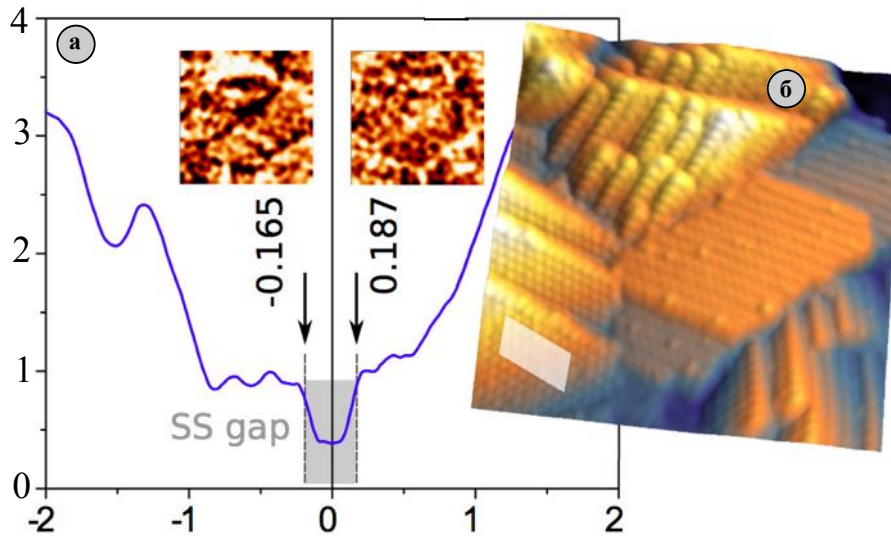


**Рис. 6.10.** Рентгенограмма, записанная для начальной кристаллизации образца  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$ .



**Рис. 6.11.** Кривая дифференциальной сканирующей калориметрии сплава  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$  при скорости нагрева 0.67 К/с в потоке очищенного аргона.

921 К. Эта температура является отправной точкой для перехода аморфная фаза-жидкость. С температуры  $T_x=955\text{K}$  начинается зарождение эвтектики. Второй максимум, вероятно, ответственен за рост эвтектических фаз. Здесь следует отметить, что все применяемые в исследовании методы: ПЭМ, НЛД, РД и ДСК очень полезны для анализа начальной кристаллизации аморфных сплавов, но информация, извлеченная из этих экспериментов, главным образом относится к объемным свойствам. Даже ТЭМ можно охарактеризовать как объемный метод, несмотря на небольшую толщину образцов. Кроме того, это дифракционный метод, создающий картину в обратном пространстве. Процессы, происходящие на поверхности аморфных сплавов при начальной кристаллизации, могут кардинально отличаться от объемных. Возникновение процесса кристаллизации также требует детального рассмотрения. Начинается ли процесс кристаллизации от поверхности к объему или наоборот? Чтобы получить ответы на этот вопрос, были проведены СТМ/СТС-измерения. Неоспоримым преимуществом СТМ-метода является очень высокое пространственное разрешение. Результаты СТМ-исследований поверхности  $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$  представлены на рисунке **6.8**. На рис. **6.8(б)** показано изображение СТМ-изображение постоянного тока поверхности образца  $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$ , отожженного при 973 К. СТМ изображение имеет размер, который приблизительно соответствует размеру нанокристалла, встроенного в аморфную матрицу (светлое пятно на рис. **6.9(б)**), и состоит из множества случайно ориентированных граней. Угловое распределение наклона атомных плоскостей показывает, что угол  $\theta$  для наиболее часто наблюдаемых граней находится в диапазоне  $2-12^\circ$ . Здесь  $\theta$  – угол между векторами нормалей к граням, демонстрирующим фасетчатую структуру, и горизонтальной плоскостью, это означает, что  $\theta=0$  для горизонтальных граней и увеличивается с наклоном. На рис. **6.8(в, г)** показана часть области, представленной на рис. **6.8(б)**, с более высоким разрешением. Анализ структуры граней показывает наличие трех различных реконструкций поверхности: гексагональной, прямоугольной и зигзагообразной (рис. **6.8(д, е, ж)**). На разных участках изображения можно наблюдать три поверхностные структуры, отмеченные соответствующими стрелками. СТМ изображение на рис. **6.8(д)** показывает четко определенную гексагональную структуру с элементарной ячейкой в форме ромба с размерами  $7.6 \text{ \AA} \times 7.6 \text{ \AA}$  (отмечены черными линиями на рисунке **6.8(д)**). Рисунок **6.8(е)** демонстрирует зигзагообразную структуру поверхности, кото-



**Рис. 6.12.** (а) Усредненный нормированный спектр туннельной проводимости. Усреднение проводилось в пределах прямоугольника, показанного на рис. 6.12(б). Дополнительные изображения на рис. 6.12(а) представляют собой CITS изображения, полученные при значениях напряжения смещения, соответствующих максимумам кривой проводимости, указанных стрелками; (б) СТМ-изображение постоянного тока;  $30 \text{ нм} \times 30 \text{ нм}$ ;  $V_t = -2.1 \text{ В}$ ;  $I_t = 62 \text{ нА}$

рая имеет место в области, обозначенной стрелками «е» на Рис. 6.8(в). Прямоугольник показывает элементарную элементарную ячейку с размерами  $7.9 \times 10.3 \text{ \AA}$ . Рис. 6.8(ж) показывает СТМ-изображение высокого пространственного разрешения прямоугольной поверхностной структуры, наблюдаемой в области, обозначенной стрелкой «ж» на рисунке 6.8(г). Параметры элементарной ячейки составляют  $8.4 \text{ \AA} \times 7.6 \text{ \AA}$ . Эта структура идентична структуре, наблюдаемой в экспериментах с частично кристаллизованным металлическим стеклом  $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$  (рис. 6.8(а)), и, скорее всего, соответствует классу ромбической кристаллической системы  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  ввиду той же симметрии элементарной ячейки. Все СТМ-изображения были получены при отрицательном напряжении смещения (заполненные электронные состояния образца). Ни одна из поверхностных структур не соответствует возможной периодичности монокристалла  $\text{Ni}$ , монокристалла  $\text{Nb}$  или кристаллов  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ,  $\text{Ni}_6\text{Nb}_7$ . Ввиду сходства туннельных спектров можно предположить, что прямоугольные и зигзагообразные структуры, наблюдаемые в СТМ/СТС экспериментах, являются двумя возможными реконструкциями поверхности фазы  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  [451]. Наилучшее соответствие было найдено для гексагональной структуры и метастабильной реконструкции поверхности  $(3 \times 3)\text{-Ni}(111)$ . Хорошо известно, что поверхностные состояния Шокли, подобные состояниям свободных электронов, присутствуют на по-

поверхности Ni(111) [452–454]. Если наблюдаемая в экспериментах гексагональная структура поверхности (рис. 6.8(д)) соответствует реконструкции поверхности (3×3)-Ni(111), то состояния поверхности Шокли должны быть видны в СТС спектрах. Чтобы проверить это утверждение, были выполнены измерения с использованием сканирующей туннельной спектроскопии (CITS). Рис. 6.12(б) показывает СТМ изображение постоянного тока. Изображения CITS на рис. 6.12(а) были измерены при -0.17 В и 0.19 В соответственно. Они представляют ту же площадь поверхности, что и СТМ изображение постоянного тока на рис. 6.12(б), с более низким разрешением (80×80 точек). Усредненный нормированный спектр туннельной проводимости представлен на рис. 6.12(а). Усреднение проводилось в пределах области поверхности, выделенной параллелограммом на рис. 6.12(б). В [451] было показано, что положение пиков на нормированной туннельной кривой проводимости не зависит от локальной точки в диапазоне выбранной структуры. Нормированные максимумы в кривой туннельной проводимости при значениях напряжения смещения равных -0.165 В и 0.187 В, наблюдаемые при СТС измерениях над гексагональной структурой поверхности, обусловлены Шокли состояниями поверхности, расположенными ниже и выше уровня Ферми с величиной обменного расщепления  $\sim 352$  мэВ. Эта величина хорошо согласуется с теоретическими работами, в которых также было предсказано существование двух зон поверхностных состояний, разделенных запрещенной зоной с шириной 180-350 мэВ [455–458]. Процесс кристаллизации Ni<sub>63.5</sub>Nb<sub>36.5</sub> можно разделить на три этапа (формирование квазиупорядоченных структур с 1-D периодичностью, 2-D периодичностью, которая видна на рис. 6.8(б), и образование 3-D нанокристаллов [459, 460] (рис. 6.10, рис. 6.11) [461]. На втором этапе (2D-кристаллизация) можно наблюдать образование фазы Ni<sub>3</sub>Nb (прямоугольные и зигзагообразные поверхностные структуры) и поверхностную реконструкцию (3×3)-Ni (111) (метастабильная фаза областей поверхности, содержащих Ni). Пик на кривой DSC сплава Ni<sub>63.5</sub>Nb<sub>36.5</sub> (рис. 6.11), расположенный при 965 К, наиболее вероятно соответствует этой фазе. Второй максимум при 1025 К, вероятно, представляет процесс увеличения зерен, содержащих фазы Ni<sub>3</sub>Nb и Ni<sub>6</sub>Nb<sub>7</sub>, от нано- до микромасштабных размеров. Используя параметр  $R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z^2 dx}$ , где L - длина образца [Å], Z - высота профиля вдоль выбранного направления

[Å],  $X$  - расстояние, можно оценить среднеквадратичную шероховатость исследуемого образца в трех различных состояниях (аморфное, частично кристаллизованное и полностью кристаллизованное). Усредненные значения для аморфных, частично кристаллизованных и полностью кристаллизованных состояний равны:  $R_q=0.19$ ;  $R_q=0.17$ ;  $R_q=0.30$  соответственно. Снижение значения  $R_q$  для частично кристаллизованной поверхности по сравнению с аморфным состоянием, вероятно, вызвано перераспределением материала во время кристаллизации. Структура поверхности, образованная в результате первичной кристаллизации, является атомно-плоской и однородной и, следовательно, вызывает уменьшение среднеквадратичного параметра шероховатости. Увеличение  $R_q$  в полностью кристаллизованном состоянии обусловлено деформацией поверхности при одновременном росте фаз  $Ni_3Nb$ ,  $(3 \times 3)\text{-Ni}(111)$  и  $Ni_6Nb_7$ .

### 6.3.1. Краткие выводы

1. На наномасштабных размерах осуществлена прямая визуализация структурной эволюции на объемном металлическом стекле с помощью методов СТМ/СТС, рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, нано-лучевой дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии и функции радиального распределения. Предложена модель для оценки кластеров минимального и максимального размеров для сплава  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$ . Полученные значения хорошо согласуются с данными, полученными с использованием функции радиального распределения и СТМ.
2. Было показано, что частичная поверхностная кристаллизация  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$  может начаться при температуре значительно меньшей, чем требуется для объемной кристаллизации образца. Среднеквадратичное увеличение  $R_q$  шероховатости для полностью кристаллизованного состояния обусловлено одновременным ростом объемных фаз  $Ni_3Nb$  и  $Ni_6Nb_7$ . Обнаружено, что поверхностная кристаллизация может резко отличаться от объемной вследствие возможной реконструкции поверхности. Во время кристаллизации образца наблюдались три различные поверхностные структуры (прямоугольная, зигзагообразная и гексагональная). Было показано, что образование двух равновесных фаз  $Ni_3Nb$  и  $Ni_6Nb_7$  на поверхности является



сложным процессом, который включает в себя два дополнительных этапа, а именно: формирование квазиупорядоченных структур с 1-D периодичностью и 2-D периодичностью. Предложен механизм 2D-кристаллизации сплава  $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$ , включающий образование одной метастабильной  $(3 \times 3)\text{-Ni}(111)$  фазы.

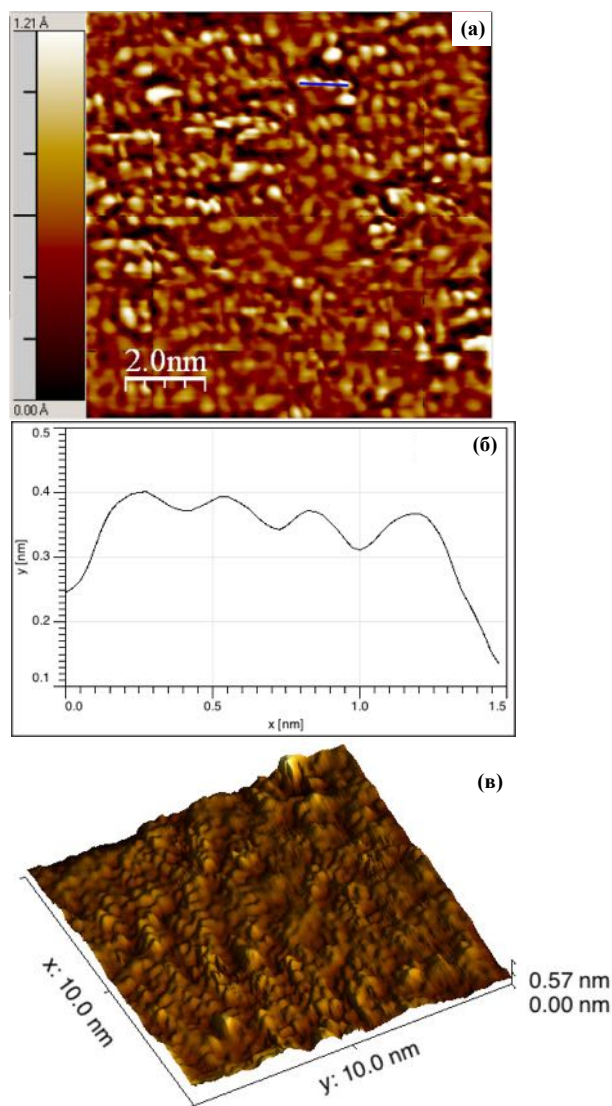
3. Полученные результаты объясняют рост эвтектической структуры с наноразмерными фасетчатыми кристаллами и могут быть полезны для создания наноструктур на основе полной или частичной кристаллизации металлических стекол.

#### § 6.4. Наблюдение атомной структуры объемных металлических стекол

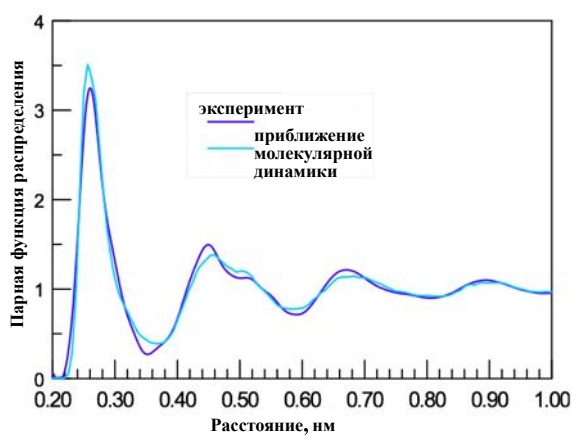
Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)—это мощная технология, используемая для изучения особенностей поверхности и электронной структуры кристаллических материалов. Несмотря на трудность получения атомного разрешения на некристаллических поверхностях, структура тонкопленочных оксидных стекол была недавно визуализирована с помощью СТМ [462]. Между тем, только ограниченное количество исследовательских работ было посвящено структуре поверхности и электронным свойствам объемных металлических стекол, хотя они представляют большой интерес для использования в качестве конструкционных и функциональных материалов [463]. В данном разделе представлены результаты исследования атомной структуры объемного металлического стекла на основе сплава Ni-Nb методом сканирующей туннельной микроскопии в условиях сверхвысокого вакуума. Для понимания наблюдаемых структурных и электронных особенностей применялись *ab initio* моделирование молекулярной динамики и теория функционала плотности [464]. Стекла являются термодинамически метастабильными материалами благодаря тому, что существует энергетический барьер, препятствующий их самопроизвольной кристаллизации, по крайней мере, при комнатной температуре [465, 466]. Их также можно назвать нестабильными материалами, потому что они непрерывно релаксируют к более плотной атомной структуре, особенно при нагревании [467]. Они образуются при затвердевании, когда процесс кристаллизации подавляется либо быстрым охлаждением, либо дестабили-

зацией конкурирующих кристаллических фаз [468,469]. Несмотря на значительные усилия, приложенные для изучения неупорядоченной структуры стекол и жидкостей в прошлом [470], их структурные особенности (в конечном итоге ответственные за функциональные свойства объемных металлических стекол [471]) еще полностью не изучены [472]. Расположение атомов в стеклах и жидкостях в основном изучалось с помощью рентгеновской дифракции [473], нейтронографии [474] и просвечивающей электронной микроскопии [475]. Возможность использования СТМ для непосредственного изучения атомной структуры металлических стекол до сих пор неясна. Более того, научным сообществом было предложено и в целом принято, что СТМ методика не допускает прямого определения структуры аморфных поверхностей в реальном пространстве [476]. Существует очевидная трудность в получении четкого атомного изображения рельефа металлической стеклообразной поверхности с помощью СВВ СТМ из-за делокализованных электронов, хотя атомные кластеры протяженностью около 1 нм (которые рассматриваются как строительные блоки стеклообразной структуры [477]) могут быть разрешены [478]. Неоднородные динамические пространственные и временные процессы наблюдались на поверхности металлических стекол в результате прыжковой перегруппировки кластеров [425]. Наблюдение структурной неоднородности на нано-/микромасштабах было также возможным. Установлено, что корреляционная длина неоднородности составляет  $\sim 2.5$  нм для металлического стекла на основе Zr [479] и значительно больше для металлического стекла на основе Pd [480]. СТМ также использовали для наблюдения структуры тонкой пленки металлического стекла  $Zr_{65}Cu_{27.5}Al_{7.5}$ , сформированной на графитовой подложке [481]. Это стекло должно иметь более разупорядоченную структуру по сравнению с объемными металлическими стеклами (ОМС), но в то же время наблюдение атомной структуры ОМС является более сложной задачей. Тем не менее цепочечные структурные элементы наблюдались с помощью сканирующей туннельной микроскопии на поверхности металлического стекла  $Ni_{40}Ta_{60}$  [482]. Хотя авторам удалось определить составляющие элементы  $Ni_{40}Ta_{60}$ , точный состав цепочечных структур в СТМ экспериментах выявлен не был. Система Ni-Nb является одной из немногих двухкомпонентных систем, для которых наблюдалось образование объемного металлического стекла (ОМС). Для анализа структуры и электронных свойств (ОМС)  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$  применялись методы рентгеновской дифракции с ана-

лизом функции радиального распределения, просвечивающей электронной микроскопии, нанолучевой дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии и сверхвысоковакуумной СТМ [483]. Тем не менее, дополнительные СТМ-исследования атомного порядка внутри ОМС необходимы для построения структурных моделей атомного масштаба. Аморфный сплав  $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$  хорошо подходит для изучения по следующим причинам. Поскольку этот сплав состоит из двух тяжелых металлических компонентов, можно ожидать, что ионное распыление не дает сильно зависящего от элемента выхода. Вторая причина связана с высокой температурой кристаллизации этого сплава, составляющей 955 К [483], поскольку температура отжига, применяемая после ионного распыления, должна быть значительно ниже типичного значения температуры кристаллизации, чтобы предотвратить полную или частичную кристаллизацию образца. Таким образом, выбранное соединение позволяет проводить эксперименты по изучению образца в релаксированном стеклообразном состоянии. СТМ изображение высокого разрешения поверхности металлического объемного стекла непосредственно после отливки (рис. 6.13(а)) показывает атомные кластеры размером около нанометра. Тем не менее, отдельные атомы, видимые как светлые пятна ангстремного масштаба, также могут быть разрешены. Из типичного профиля поверхности, показанного на рис. 6.13(б), можно определить расстояния в атомном масштабе, в то время как трехмерное топографическое изображение представлено на рис. 6.13(в). Межатомные расстояния, измеренные с использованием изображения поверхности на рис. 6.13(а), составляли 0.33, 0.35, 0.24, 0.43, 0.44, 0.31, 0.40, 0.54, 0.51, 0.35, 0.35, 0.33 нм и так далее, что соответствует 1-му и 2-му пикам в первой координационной оболочке и усредненному значению  $((0.25 + 0.45)/2 = 0.35)$  между этими двумя пиками в нормализованной функции радиального распределения (Рис. 6.14). Для объяснения наблюдаемых в эксперименте расстояний можно предположить два простых механизма: либо то, что мы наблюдаем, это реконструкция, и промежуточные атомы не видны из-за более глубокого расположения, или один конкретный компонент взаимодействует с зондирующим острием СТМ гораздо сильнее, чем другой. Для решения этой проблемы с помощью *ab initio* вычислений с использованием молекулярной динамики было выполнено моделирование кубической суперъячейки, состоящей из 400 атомов. Атомная структура подвергалась расплавлению при 2500 К в течение 10 пс, дополнительной

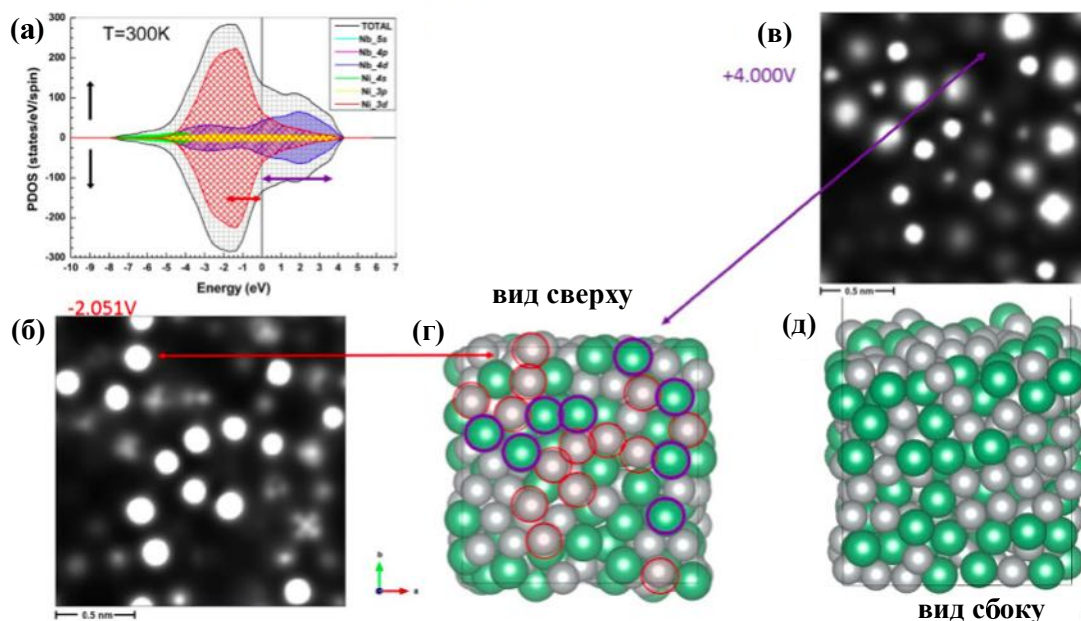


**Рис. 6.13.** (а) СВВ СТМ-изображение образца объемного металлического стекла  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$  (размер  $10 \times 10$  нм) (б) Профиль поверхности вдоль направления, отмеченного на (а), (в) Трехмерное топографическое изображение поверхности.



**Рис. 6.14.** Экспериментальная функция парного распределения, взятая из работы Орешкина [483] и функция парного распределения, рассчитанная с помощью *ab initio* моделирования с использованием молекулярной динамики. Наблюдается хорошее соответствие максимумов и минимумов пиков.

релаксации в течение 5 пс при 1500 К, а затем охлаждалась до 300 К со скоростью охлаждения  $5 \times 10^{15}$  К/с. Когда процесс охлаждения был закончен, атомная структура стеклообразного сплава  $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$  была проанализирована в целом и в нескольких поперечных сечениях. Расчетная функция парного распределения, показанная на рис. 6.14, очень хорошо согласуется с экспериментальной, полученной из работы Орешкина [483]. Это указывает на то, что, несмотря на очень высокую скорость охлаждения, реальные аморфные конфигурации могут быть получены с использованием предложенной процедуры охлаждения. Функция парного распределения сплава  $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$  указывает на два характерных пика в первой координационной сфере при 0.257 нм и 0.289 нм, соответствующих атомным расстояниям Ni-Ni и Nb-Nb [483]. Эти пики также представлены в расчетной функции парного распределения, построенной с использованием атомной ячейки, полученной с помощью *ab initio* моделирования с использованием молекулярной динамики. Хотя СВВ СТМ изображение на 6.13(a) представляет атомную структуру металлического стекла в реальном пространстве, следует рассмотреть два основных вопроса, чтобы получить ответ о возможном определении положения атомов в аморфном сплаве. Первый из них напрямую связан с субнаномасштабной шероховатостью исследуемой поверхности. Обычно атомы на поверхности объемных металлических стекол не принадлежат общей плоскости. В этом случае можно наблюдать только некоторые верхние атомы. Эти атомы скрывают своих прямых соседей, расположенных ниже. Таким образом, атомы, наблюдаемые СТМ, должны выглядеть шире, чем в периодических системах. Вторым важным вопросом связан с природой объектов, наблюдаемых СТМ. Строго говоря, СТМ отражает информацию о локальной электронной структуре системы «зондирующее острие-образец». В основном до сих пор было распространено предположение, что в аморфных металлических сплавах вариации локальной плотности электронных состояний просто соответствуют топографии поверхности. Главным образом это предположение было связано со сложностью расчетов в неоднородных материалах, в то время как реальная ситуация может быть намного сложнее. Поэтому полученные результаты СТМ наблюдений сравнивались с результатами, полученными с помощью DFT вычислений. Электронная структура (общая плотность электронных состояний (DOS) и частичная плотность электронных состояний (PDOS)) стеклообразного сплава  $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$  и сгенерированное СТМ-изображение



**Рис. 6.15.** Общая и частичная плотность состояний (а), а также СТМ-изображения, рассчитанные при напряжении смещения (б)  $-2.051$  В и (в)  $+4.00$  В. (г) и (д), представляют собой вид сверху и вид сбоку атомной конфигурации поверхности сплава  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$ .

его поверхности изображены на рис. 6.15. Приведенные теоретические результаты показывают, что атомы Nb появляются в виде ярких пятен при положительном напряжении смещения (рис. 6.15(в)), в то время как при отрицательном напряжении смещения атомы Ni на изображениях СТМ выглядят как яркие пятна (рис. 6.15(б)). Два выбранных теоретических изображения хорошо коррелируют с PDOS (рис. 6.15(а)), которая показывает большой вклад 3d-состояний атомов Ni ниже уровня энергии Ферми, в то время как область электронной плотности выше уровня Ферми в основном формируется состояниями атомов Nb. Анализ конфигурации поверхности показывает, что поверхностные атомы имеют наибольший вклад в электронные состояния вблизи уровня Ферми. Такие же особенности поддерживаются для других конфигураций поверхности, что указывает на то, что они являются общими характеристиками поверхности стеклообразного сплава  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$ . Рассматривая выполненные расчеты, можно объяснить экспериментальные результаты следующим образом. Прежде всего, полезно отметить, что применение отрицательного напряжения смещения является предпочтительным в СТМ экспериментах из-за большего вклада DOS ниже уровня Ферми. Во-вторых, из общего опыта известно, что лучше использовать значения напряжения смещения в диапазоне от  $-0.5$  В до  $-2.0$  В для получения изображений с высоким разрешением. Атомная структура,

видимая на СТМ-изображении высокого разрешения (рис. 6.13(а)), соответствует атомам Ni на поверхности, то есть более яркие пятна соответствуют атомам Ni. Атомы Nb остаются невидимыми при приложенных значениях отрицательного напряжения смещения. Наблюдаемые межатомные расстояния в наших экспериментах превышают значения, полученные в экспериментальной функции парного распределения, по двум причинам. Первая причина заключается в том, что PDOS может быть связана с реальными атомными позициями только косвенно. Вторая причина заключается в том, что для правильного определения межатомного расстояния по функции парного распределения необходимо учитывать положение второго большого пика в функции распределения с некоторыми весовыми параметрами. Даже грубое приближение дает значение около 0.35 нм, оцененное как среднее арифметическое между двумя значениями (0.25 нм для первого пика и 0.45 нм для второго пика). Ближайшие атомные расстояния, рассчитанные с использованием рис. 6.15(б), составляют: 0.35, 0.29, 0.23, 0.25, 0.25, 0.28, 0.45 нм, что довольно хорошо соответствует экспериментально наблюдаемым (рис. 6.13(а)). Оба пика соответствуют минимальным межатомным расстояниям между атомами Ni в первой и второй координационных сферах. Этот факт ясно указывает на то, что СТМ-изображение аморфного металлического стекла с высоким пространственным разрешением способно давать информацию о характеристиках поверхности на атомном уровне.

#### 6.4.1. Краткие выводы

1. Результаты настоящего исследования показывают, что экспериментально с использованием метода СТМ в условиях сверхвысокого вакуума можно определить не только кластерную, но и атомную структуру поверхности объемного металлического стеклообразного образца. Наблюдаемые изображения поверхности хорошо воспроизводятся и объясняются с помощью моделирования на основе расчетов из первых принципов.
2. Построенная PDOS позволила объяснить относительно большие межатомные расстояния, наблюдаемые с помощью СТМ, по сравнению с данными дифракции рентгеновских лучей. Такое поведение связано с электронным взаимодействием между зондирующим острием и составляющими элементами металлического стекла, что приводит к си-

туации, когда только атомы Ni видны при приложенном потенциале (отрицательное напряжение смещения). Полученные результаты объясняют наблюдаемые с помощью СТМ атомные изображения поверхности и будут полезны для интерпретации изображений, полученных для других металлических стекол.

### § 6.5. Выводы по главе 6

1. Показано, что поверхностная кристаллизация аморфных сплавов отличается от объемной вследствие возможной реконструкции поверхности и начинается при температуре значительно меньшей, чем температура объемной кристаллизации. В результате СТМ/СТС-измерений выявлены различные фазовые превращения поверхности, обусловленные выходом на нее нескольких равновесных фаз, возникающих в процессе кристаллизации объемных металлических стекол. Полученные результаты могут быть использованы для создания наноструктур на основе частичной кристаллизации металлических стекол, сохраняющих свои высокие значения прочности, вязкости и твердости, но обладающих большим модулем упругости. СТМ-изображения высокого атомного разрешения хорошо согласуются с модельными расчетами, выполненными с применением теории функционала плотности.
2. Установлено, что в аморфных металлических сплавах вариация локальной плотности электронных состояний главным образом обусловлены наличием многокомпонентного состава. В соответствии с предложенной теоретической моделью в спектре  $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$  выявлена энергетическая псевдощель вблизи энергии Ферми и область линейной зависимости нормированной туннельной проводимости от приложенного напряжения смещения.



---

## Заключение

---

По результатам проведенных исследований и на основании представленных в диссертационной работе экспериментальных и теоретических результатов, сформулируем основные выводы:

1. При адсорбции атомов золота на обогащенную Ga поверхность GaN(0001) выявлен структурный фазовый переход несоизмерной фазы в соизмерную, при котором часть верхнего слоя атомов Ga удаляется с поверхности и замещается атомами Ga и Au. Плотность электронных состояний такой структуры определяет квазиодномерный характер проводимости. Обнаружено, что реконструированная поверхность GaN(0001) обеспечивает атомно-гладкую морфологию и высокую температурную стабильность интерфейса «нитрид галлия - гетероструктура». Для создания хорошо упорядоченной поверхности, содержащей одну фазу, реализован метод кинетически управляемого роста двумерной структуры в системе GaN-Au.
2. В эпитаксиально выращенной на поверхности Si(111)-7×7 пленке Bi, обнаружена аллотропная форма висмута в виде квазикубической фазы, превращение которой в структуру, типичную для объемного монокристалла Bi, происходит, когда критическая толщина покрытия превышает двадцать ангстрем.
3. Установлено, что процесс кластеризации атомов натрия на поверхности Si(111)-7×7 определяется характером взаимодействия между индивидуальными атомами натрия и их подвижностью. Выявлено наличие сильного отталкивающего взаимодействия между атомами Na, расположенными вблизи одного «rest»-атома кремния, и пренебрежимо малого взаимодействия между атомами Na, находящимися вблизи различных «rest»-атомов кремния, что является важным фактором, определяющим образование двумерного Na-газа на поверхности Si(111)-7×7 при комнатной температуре при субмонослойном покрытии поверхности атомами Na.

4. Выявлена определяющая роль локализованных зарядовых состояний в формировании низкочастотной составляющей спектра туннельного тока при исследовании легированного полупроводника InAs. В случае полупроводника InAs с n-типом проводимости значение показателя  $\alpha$  степенного закона  $1/f^\alpha$  больше над атомом примеси, чем над чистой поверхностью. Обратная ситуация реализуется для полупроводника с p-типом проводимости. Для объяснения экспериментальных результатов разработана теоретическая модель, учитывающая резкое включение/выключение кулоновского потенциала в области туннельного перехода, связанного с изменением заряда локализованного состояния при протекании туннельного тока. Комплексный подход с использованием измерений спектра шума туннельного тока, СТМ-визуализации и сканирующей туннельной спектроскопии является новым перспективным методом идентификации отдельных атомов, примесных комплексов и дефектов вблизи поверхности.
5. Осуществлен эпитаксиальный рост тонких пленок фуллерена  $C_{60}$  на поверхности  $Bi(0001)/Si(111)$  с параметром решетки, аналогичным параметру для плоскости (111) объемного ГЦК фуллерита. Несмотря на слабое взаимодействие между молекулами  $C_{60}$  и поверхностью  $Bi(0001)$  была реализована эпитаксиальная структура, жестко связанная с ориентацией нижележащей подложки. Полученные результаты могут стать основой для создания тонкопленочных транзисторов на основе молекул фуллеренов.
6. Выявлен механизм адсорбции отдельных полярных  $C_{60}F_{18}$  молекул на поверхностях кремния  $Si(111)-7\times 7$  и  $(2\times 1)-Si(100)$ . Обнаружено, что молекула  $C_{60}F_{18}$  адсорбируется на кремнии, будучи ориентированной атомами фтора по направлению к поверхности. Экспериментально и теоретически продемонстрирована возможность миграции атомов фтора из молекулы фторфуллерена на поверхность кремния с течением времени, что подтверждается большим значением энергии связи атомов фтора на адсорбционных участках поверхности кремния. Обнаруженный эффект может быть использован для управляемого поверхностного травления и структурных превращений поверхности.

7. В реальном времени проанализирован распад фторфуллеренов на поверхности Cu(001), обусловленный балансом двух взаимодействий: молекула-молекула и молекула-поверхность. Обнаружено, что адсорбция C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> на поверхности Cu(001) является многостадийным процессом, и покрытие поверхности молекулами C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> играет критическую роль в создании упорядоченных поверхностных структур. Поэтапное и контролируемое отделение атомов фтора от остова C<sub>60</sub> дает возможность использовать молекулы фторфуллерена для наноразмерных химических реакций и в качестве источника фтора для контролируемого поверхностного легирования.
8. Обнаружены фазовые превращения на поверхности Cu(001) в результате распада адсорбированных на ней молекул фторфуллерена. Показано, что отрыв атомов фтора приводит сначала к появлению двумерной газовой фазы, из которой со временем образуются новые поверхностные структуры. Их дальнейший рост зависит от исходного покрытия поверхности Cu(001) молекулами фторфуллерена. На начальном этапе на поверхности Cu(001) формируется «переходная» фаза, которая затем трансформируется в стабильную поверхностную реконструкцию галогенида меди  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ .
9. Выявлен структурный фазовый переход на поверхности силицена в результате адсорбции водорода, заключающийся в перегруппировке атомов кремния в двух смещенных относительно друг друга по вертикали подрешетках. После отжига поверхности силицена, адсорбированного водорода, происходит возврат к изначальной фазе чистого силицена. Обнаруженный обратимый процесс адсорбции/десорбции атомов водорода открывает новые перспективы создания устройств для хранения водорода. Найденный механизм гидрирования силицена может быть полезен для локального изменения электронных и магнитных свойств гидрогенизированного силицена, таких как контролируемое изменение ширины запрещенной зоны и переход из немагнитного в ферромагнитное состояние при неполном насыщении поверхности силицена водородом.
10. Показано, что поверхностная кристаллизация аморфных сплавов отличается от объемной вследствие возможной реконструкции по-

верхности и начинается при температуре значительно меньшей, чем температура объемной кристаллизации. В результате СТМ/СТС-измерений выявлены различные фазовые превращения поверхности, обусловленные выходом на нее нескольких равновесных фаз, возникающих в процессе кристаллизации объемных металлических стекол. Полученные результаты могут быть использованы для создания наноструктур на основе частичной кристаллизации металлических стекол, сохраняющих свои высокие значения прочности, вязкости и твердости, но обладающих большим модулем упругости. СТМ-изображения высокого атомного разрешения хорошо согласуются с модельными расчетами, выполненными с применением теории функционала плотности. Установлено, что в аморфных металлических сплавах вариация локальной плотности электронных состояний главным образом обусловлены наличием многокомпонентного состава. В соответствии с предложенной теоретической моделью в спектре  $63.5\text{Nb}_{36.5}$  выявлена энергетическая псевдощель вблизи энергии Ферми и область линейной зависимости нормированной туннельной проводимости от приложенного напряжения смещения.

Материал, представленный в диссертационной работе, основывается на результатах экспериментальных и теоретических работ, выполненных автором совместно с сотрудниками, студентами и аспирантами Московского Государственного Университета, Тохоку Университета в городе Сендай в Японии и китайского Цинхуа Университета в городе Пекин. Автор выражает свою благодарность Панову В.И., последние несколько лет стимулирующему написанию этой работы. Особую признательность хотелось бы выразить Бахтизину Р.З. и Сакураю Т., людям, которые изменили мою научную жизнь и оказывали постоянную поддержку при проведении многих исследований. Автор выражает глубокую благодарность своему брату Орешкину С.И., Музыченко А.Д. за постоянную совместную работу в течение многих лет и обсуждение результатов научной работы. За совместную плодотворную работу автор благодарен Масловой Н.С., теоретические работы которой стимулировали проведение ряда экспериментов, и всем бывшим сотрудникам, студентам и аспирантам лаборатории сканирующей зондовой микроскопии и наноэлектроники с которыми довелось сотрудничать прежде, Савинову С.В., Ежеву А.А., Васильеву С.И., Ка-

занцеву Д.В., Яминскому И.В., Моисееву Ю.Н., Федорову Е.А., Радченко И.В., Манцевичу В.Н., механику кафедры Квантовой Электроники Соустину В.И., а также Руденко А.И. из НИТИ г. Рязань за неоценимую помощь в освоении техники сверхвысокого вакуума.

---

## Литература

---

1. *Schmidt G.* Concepts for spin injection into semiconductors—a review // *Journal of Physics D: Applied Physics.* — 2005. — Vol. 38, no. 7. — P. R107.
2. *Holub M., Bhattacharya P.* Spin-polarized light-emitting diodes and lasers // *Journal of Physics D: Applied Physics.* — 2007. — Vol. 40, no. 11. — P. R179.
3. Graphene-on-silicon schottky junction solar cells / X. Li, H. Zhu, K. Wang, A. Cao, J. Wei, C. Li, Y. Jia, Z. Li, X. Li, D. Wu // *Advanced materials.* — 2010. — Vol. 22, no. 25. — Pp. 2743–2748.
4. *Sze S.* Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, New York 1981. — Pp. 790–838.
5. *Balsano R., Matsubayashi A., LaBella V. P.* Schottky barrier height measurements of Cu/Si(001), Ag/Si(001), and Au/Si(001) interfaces utilizing ballistic electron emission microscopy and ballistic hole emission microscopy // *AIP Advances.* — 2013. — Vol. 3, no. 11. — P. 112110.
6. *Detavernier C., Van Meirhaeghe R., Donaton R., Maex K., Cardon F.* Ballistic electron emission microscopy study of barrier height inhomogeneities introduced in Au/n-Si schottky contacts by a HF pretreatment // *Journal of applied physics.* — 1998. — Vol. 84, no. 6. — Pp. 3226–3231.
7. *Wehking F., Beckermann H., Niedermayer R.* Photoemission of very thin Ag layers on (111) Si // *Thin Solid Films.* — 1976. — Vol. 36, no. 2. — Pp. 265–268.
8. *Gotoh Y., Ino S.* Surface structures of Ag on Si(111) surface investigated by RHEED // *Japanese Journal of Applied Physics.* — 1978. — Vol. 17, no. 12. — P. 2097.

9. *Barone V., Del Re G., Le Lay G., Kern R.* Adsorption sites and relative stabilities of the  $3 \times 1$  and  $\sqrt{3}$  phases of Ag on Si(111) // *Surface Science*. — 1980. — Vol. 99, no. 1. — Pp. 223–232.
10. *Gotoh Y., Yanokura E.* Growth of Ag crystals on Si(111) surface observed by SEM // *Journal of Crystal Growth*. — 1988. — Vol. 87, no. 4. — Pp. 408–414.
11. *Bishop H., Riviere J.* Segregation of gold to the silicon (111) surface observed by Auger emission spectroscopy and by LEED // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 1969. — Vol. 2, no. 12. — P. 1635.
12. *Le Lay G.* Physics and electronics of the noble-metal/elemental-semiconductor interface formation: a status report // *Surface Science*. — 1983. — Vol. 132, no. 1-3. — Pp. 169–204.
13. *Endo A., Ino S.* Observations of the Au/Si(111) system with a high-resolution ultrahigh-vacuum scanning electron microscope // *Japanese journal of applied physics*. — 1993. — Vol. 32, no. 10R. — P. 4718.
14. *Tong X., Jiang C. S., Horikoshi K., Hasegawa S.* Surface-state electrical conduction on the Si(111)- $3 \times 3$ -Ag surface with noble-metal adatoms // *Surface science*. — 2000. — Vol. 449, no. 1-3. — Pp. 125–134.
15. *Долбак А., Жачук Р., Ольшанецкий Б.* Механизм диффузии Cu вдоль поверхности Si(110) // *Физика и техника полупроводников*. — 2002. — Vol. 36, no. 9. — Pp. 1031–1034.
16. *Cemin F., Lundin D., Furgeaud C., Michel A., Amiard G., Minea T., Abadias G.* Epitaxial growth of Cu(001) thin films onto Si(001) using a single-step HiPIMS process // *Scientific reports*. — 2017. — Vol. 7, no. 1. — P. 1655.
17. *Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A.* Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. — 2004. — Vol. 306, no. 5696. — Pp. 666–669.
18. *Landau L., Lifshitz E.* Statistical physics, part 1, 3rd edit. — 1980.

19. Vogt P., De Padova P., Quaresima C., Avila J., Frantzeskakis E., Asensio M. C., Resta A., Ealet B., Le Lay G. Silicene: compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon // *Physical review letters*. — 2012. — Vol. 108, no. 15. — P. 155501.
20. Li L., Lu S.-z., Pan J., Qin Z., Wang Y.-q., Wang Y., Cao G.-y., Du S., Gao H.-J. Buckled germanene formation on Pt(111) // *Advanced Materials*. — 2014. — Vol. 26, no. 28. — Pp. 4820–4824.
21. Dávila M., Xian L., Cahangirov S., Rubio A., Le Lay G. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene // *New Journal of Physics*. — 2014. — Vol. 16, no. 9. — P. 095002.
22. Experimental realization of honeycomb borophene / W. Li, L. Kong, C. Chen, J. Gou, S. Sheng, W. Zhang, H. Li, L. Chen, P. Cheng, K. Wu // *Science bulletin*. — 2018. — Vol. 63, no. 5. — Pp. 282–286.
23. Gou J., Kong L., Li H., Zhong Q., Li W., Cheng P., Chen L., Wu K. Strain-induced band engineering in monolayer stanene on Sb(111) // *Physical Review Materials*. — 2017. — Vol. 1, no. 5. — P. 054004.
24. Kou L., Chen C., Smith S. C. Phosphorene: fabrication, properties, and applications // *The journal of physical chemistry letters*. — 2015. — Vol. 6, no. 14. — Pp. 2794–2805.
25. Aviram A., Ratner M. A. Molecular rectifiers // *Chemical physics letters*. — 1974. — Vol. 29, no. 2. — Pp. 277–283.
26. Ratner M. A brief history of molecular electronics // *Nature nanotechnology*. — 2013. — Vol. 8, no. 6. — P. 378.
27. Bumm L., Arnold J. J., Cygan M., Dunbar T., Burgin T., Jones L., Al-lara D. L., Tour J. M., Weiss P. Are single molecular wires conducting? // *Science*. — 1996. — Vol. 271, no. 5256. — Pp. 1705–1707.
28. Reed M. A., Zhou C., Muller C., Burgin T., Tour J. Conductance of a molecular junction // *Science*. — 1997. — Vol. 278, no. 5336. — Pp. 252–254.
29. Marcus R. A. Electron transfer reactions in chemistry. theory and experiment // *Reviews of Modern Physics*. — 1993. — Vol. 65, no. 3. — P. 599.



30. *Elke S., Carlos C. J.* Molecular electronics: an introduction to theory and experiment. — World Scientific, 2017. — Vol. 15.
31. *Cuniberti G., Fagas G., Richter K.* Introducing Molecular Electronics. — Springer New York, 2010.
32. *Nitzan A.* Electron transmission through molecules and molecular interfaces // *Annual review of physical chemistry*. — 2001. — Vol. 52, no. 1. — Pp. 681–750.
33. *Lyding J. W., Shen T.-C., Hubacek J., Tucker J., Abeln G.* Nanoscale patterning and oxidation of H-passivated Si(100)-2×1 surfaces with an ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope // *Applied physics letters*. — 1994. — Vol. 64, no. 15. — Pp. 2010–2012.
34. *Mo Y.-W., Savage D., Swartzentruber B., Lagally M. G.* Kinetic pathway in Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001) // *Physical Review Letters*. — 1990. — Vol. 65, no. 8. — P. 1020.
35. *Tersoff J., Teichert C., Lagally M.* Self-organization in growth of quantum dot superlattices // *Physical Review Letters*. — 1996. — Vol. 76, no. 10. — P. 1675.
36. *Teichert C., Lagally M., Peticolas L., Bean J. C., Tersoff J.* Stress-induced self-organization of nanoscale structures in SiGe/Si multilayer films // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 53, no. 24. — P. 16334.
37. *Kida A., Kajiyama H., Heike S., Hashizume T., Koike K.* Self-organized growth of Fe nanowire array on H<sub>2</sub>O/Si(100)(2×n) // *Applied physics letters*. — 1999. — Vol. 75, no. 4. — Pp. 540–542.
38. *Tans S. J., Verschueren A. R., Dekker C.* Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube // *Nature*. — 1998. — Vol. 393, no. 6680. — P. 49.
39. *Jun W. K., Willens R., Duwez P.* Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys // *Nature*. — 1960. — Vol. 187, no. 4740. — P. 869.
40. *Hasegawa R.* Applications of amorphous magnetic alloys // *Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors*. — Springer, 2005. — Pp. 189–198.

41. *Trifonov A., Lubenchenko A., Polkin V., Pavolotsky A., Ketov S., Louzguine-Luzgin D.* Difference in charge transport properties of Ni-Nb thin films with native and artificial oxide // *Journal of Applied Physics*. — 2015. — Vol. 117, no. 12. — P. 125704.
42. *Schroers J.* Processing of bulk metallic glass // *Advanced Materials*. — 2010. — Vol. 22, no. 14. — Pp. 1566–1597.
43. *Steeb S., Lamparter P.* Structure of binary metallic glasses // *Journal of non-crystalline solids*. — 1993. — Vol. 156. — Pp. 24–33.
44. *Zeng Q., Sheng H., Ding Y., Wang L., Yang W., Jiang J.-Z., Mao W. L., Mao H.-K.* Long-range topological order in metallic glass // *Science*. — 2011. — Vol. 332, no. 6036. — Pp. 1404–1406.
45. *Абросимова Г. Е.* Эволюция структуры аморфных сплавов // *Успехи физических наук*. — 2011. — Vol. 181, no. 12. — Pp. 1265–1281.
46. *Inoue A., Takeuchi A.* Recent progress in bulk glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys // *Materials Science and Engineering: A*. — 2004. — Vol. 375. — Pp. 16–30.
47. *Miracle D. B.* A physical model for metallic glass structures: an introduction and update // *Jom*. — 2012. — Vol. 64, no. 7. — Pp. 846–855.
48. *Wood E. A.* Vocabulary of surface crystallography // *Journal of Applied Physics*. — 1964. — Vol. 35, no. 4. — Pp. 1306–1312.
49. *Park R. L., Madden Jr H. H.* Annealing changes on the (100) surface of palladium and their effect on CO adsorption // *Surface Science*. — 1968. — Vol. 11, no. 2. — Pp. 188–202.
50. *Binnig G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E.* Surface studies by scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. Lett.* — 1982. — Jul. — Vol. 49. — Pp. 57–61. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.57>.
51. *Binnig G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E.* Tunneling through a controllable vacuum gap // *Applied Physics Letters*. — 1982. — Vol. 40, no. 2. — Pp. 178–180. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/40/2/10.1063/1.92999>.

52. *Bauer E.* Low energy electron reflection microscopy // *Fifth Intern. Congress for Electron Microscopy.* — 1962. — Vol. 1. — Pp. D–11. — Proceedings of the Fifth International Congress on Electron Microscopy.
53. *Telieps W., Bauer E.* An analytical reflection and emission uhv surface electron microscope // *Ultramicroscopy.* — 1985. — Vol. 17, no. 1. — Pp. 57–65.
54. *Tromp R. M.* Low-energy electron microscopy // *IBM Journal of Research and Development.* — 2000. — Vol. 44, no. 4. — Pp. 503–516.
55. *Tromp R., Reuter M.* Imaging with a low-energy electron microscope // *Ultramicroscopy.* — 1993. — Vol. 50, no. 2. — Pp. 171–178.
56. *Oura K., Lifshits V., Saranin A., Zotov A., Katayama M.* Surface science: an introduction. — Springer Science & Business Media, 2013.
57. *Khan M. A., Kuznia J. N., Bhattarai A. R., Olson D. T.* Metal semiconductor field effect transistor based on single crystal GaN // *Applied Physics Letters.* — 1993. — Vol. 62. — P. 1786.
58. *Amano H., Kito M., Hiramatsu K., Akasaki I.* P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEE-BI) // *Japanese Journal of Applied Physics.* — 1989. — Vol. 28, no. 12A. — P. L2112. <http://stacks.iop.org/1347-4065/28/i=12A/a=L2112>.
59. *Morkoc H., Strite S., Gao G. B., Lin M. E., Sverdlov B., Burns M.* Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies // *Journal of Applied Physics.* — 1994. — Vol. 76, no. 3. — Pp. 1363–1398.
60. *Smith A. R., Feenstra R. M., Greve D. W., Shin M. S., Skowronski M., Neugebauer J., Northrup J. E.* Reconstructions of GaN(0001) and (000-1) surfaces: Ga-rich metallic structures // *J. Vac. Sci. Technol. B.* — 1998. — Vol. 16, no. 4. — Pp. 2242–2249.
61. *Ponce F. A., Bour D. P.* Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices // *Nature.* — 1997. — Vol. 386. — Pp. 351–359.
62. *Monch W.* Explanation of the barrier heights of graphene Schottky contacts by the MIGS-and-electronegativity concept // *Journal of Applied Physics.* — 2016. — Vol. 120, no. 10. — P. 104501.

63. *Schmitz A., Ping A., Khan M., Chen Q., Yang J., Adesida I.* Schottky barrier properties of various metals on n-type GaN // *Semicond. Sci. Technol.* — 1996. — Vol. 11. — Pp. 1464–1467.
64. *Kumar A., Arafin S., Amann M. C., Singh R.* Temperature dependence of electrical characteristics of Pt/GaN Schottky diode fabricated by UHV e-beam evaporation // *Nanoscale research letters.* — 2013. — Vol. 8, no. 1. — P. 481.
65. *Hacke P., Detchprohm T., Hiramatsu K., Sawaki N.* Schottky barrier on n-type GaN grown by hydride vapor phase epitaxy // *Applied Physics Letters.* — 1993. — Vol. 63, no. 19. — Pp. 2676–2678.
66. *Binari S., Dietrich H., Kelner G., Rowland L., Doverspike K., Gaskill D.* Electrical characterisation of Ti Schottky barriers on n-type GaN // *Electron. Lett.* — 1994. — Vol. 30. — P. 909.
67. *Wyckoff R. W. G.* Crystal structures. — Krieger, 1964.
68. Homoepitaxial growth of GaN using molecular beam epitaxy / A. Gassmann, T. Suski, N. Newman, C. Kisielowski, E. Jones, E. Weber, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, H. Helava et al. // *Journal of applied physics.* — 1996. — Vol. 80, no. 4. — Pp. 2195–2198.
69. *Held R., Nowak G., Ishaug B. E., Seutter S. M., Parkhomovsky A., Dabiran A. M., Cohen P. I., Grzegory I., Porowski S.* Structure and composition of GaN(0001) A and B surfaces // *Journal of Applied Physics.* — 1999. — Vol. 85, no. 11. — Pp. 7697–7704. <http://link.aip.org/link/?JAP/85/7697/1>.
70. *Strite S., Morkoc H.* GaN, AlN, and InN: A review // *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures.* — 1992. — Vol. 10, no. 4. — Pp. 1237–1266. <http://link.aip.org/link/?JVB/10/1237/1>.
71. *Ambacher O.* Growth and applications of group III-nitrides // *Journal of Physics D: Applied Physics.* — 1998. — Vol. 31, no. 20. — P. 2653.
72. *Okumura H., Ohta K., Feuillet G., Balakrishnan K., Chichibu S., Hamaguchi H., Hacke P., Yoshida S.* Growth and characterization of cubic

- GaN // *Journal of Crystal Growth*. — 1997. — Vol. 178, no. 1-2. — Pp. 113 – 133. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024897000845>.
73. *Kuk Y., Silverman P.* Scanning tunneling microscope instrumentation // *Rev. Sci. Instrum.* — 1988. — Vol. 60, no. 2. — Pp. 165 – 181. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1140457>.
74. *Okano M., Kajimura K., Wakiyama S., Sakai F., Mizutani W., Ono M.* Vibration isolation for scanning tunneling microscopy // *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 1987. — Vol. 5, no. 6. — Pp. 3313–3320. <http://link.aip.org/link/?JVA/5/3313/1>.
75. *Park S.-I., Quate C. F.* Theories of the feedback and vibration isolation systems for the scanning tunneling microscope // *Review of Scientific Instruments*. — 1987. — Vol. 58, no. 11. — Pp. 2004–2009. <http://link.aip.org/link/?RSI/58/2004/1>.
76. *Sakurai T., Hashizume T., Kamiya I., Hasegawa Y., Sano N., Pickering H., Sakai A.* Field ion-scanning tunneling microscopy // *Progress in Surface Science*. — 1990. — Vol. 33, no. 1. — Pp. 3 – 89. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0079681690900129>.
77. *Demuth J. E., Koehler U., Hamers R. J.* The STM learning curve and where it may take us\* // *Journal of Microscopy*. — 1988. — Vol. 152, no. 2. — Pp. 299–316. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2818.1988.tb01391.x>.
78. *Tomitori M., Iwawaki F., Hirano N., Katsuki F., Nishikawa O.* Corrugation of Si surfaces and profiles of tip apexes // *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 1990. — Vol. 8, no. 1. — Pp. 222–225. <http://link.aip.org/link/?JVA/8/222/1>.
79. *Smith A. R., Feenstra R. M., Greve D. W., Shin M.-S., Skowronski M., Neugebauer J., Northrup J. E.* GaN(0001) surface structures studied using scanning tunneling microscopy and first-principles total energy calculations // *Surface Science*. — 1999. — Vol. 423. — Pp. 70 – 84.
80. *Northrup J. E., Neugebauer J., Feenstra R. M., Smith A. R.* Structure of GaN(0001): the laterally contracted Ga bilayer model // *Phys. Rev. B*. — 2000. — Apr. — Vol. 61. — Pp. 9932–9935. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.9932>.

81. Mula G., Adelman C., Moehl S., Oullier J., Daudin B. Surfactant effect of gallium during molecular-beam epitaxy of GaN on AlN (0001) // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Oct. — Vol. 64. — P. 195406. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.195406>.
82. Zheng L. X., Xie M. H., Seutter S. M., Cheung S. H., Tong S. Y. Observation of “ghost” islands and surfactant effect of surface gallium atoms during GaN growth by molecular beam epitaxy // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Sep. — Vol. 85. — Pp. 2352–2355. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.2352>.
83. Oreshkin A., Maslova N., Panov V., Radchenko I., Wu K., Xue Q., Nagao T. New Au-induced reconstructed phases on the GaN(0001) surface // *PHYSICS OF LOW DIMENSIONAL STRUCTURES.* — 2004. — no. 1/2. — Pp. 165–172.
84. Kresse G., Furthmuller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Computational Materials Science.* — 1996. — Vol. 6, no. 1. — Pp. 15 – 50. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0927025696000080>.
85. Northrup J. E. Energetics of GaAs island formation on Si(100) // *Phys. Rev. Lett.* — 1989. — May. — Vol. 62. — Pp. 2487–2490. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.62.2487>.
86. Oreshkin A., Panov V., Wu K., Xue Q.-Z., Nagao T., Maslova N. Tunneling conductivity features of the new reconstructed phases on the GaN(0001) surface // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters (Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики).* — 2003. — Vol. 78 (78), no. 9 (9). — Pp. 578–582 (1068–1072).
87. Орешкин А., Панов В., Радченко И., Уи К., Хуе Q., Нагао Т., Маслова Н. STM/STS investigation of Au adsorption on the GaN(0001)-pseudo 1×1-Ga surface // 12-th international symposium Nanostructures: physics and technology / Ioffe Physico-Technical Institute. — 2004. — Pp. 168–169.
88. Nesterenko B., Sorokovykh A., Lyapin V. Effects of stresses on the silicon (111) and (110) faces // *Surface Science.* — 1991. — Vol. 247, no. 2-3. — Pp. 196 – 200. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003960289190126D>.

89. *Zotov A., Khramtsova E., Lifshits V., Kharchenko A., Ryzhkov S., Demidchik A.* Growth of extra-thin ordered aluminum films on Si(110) surfaces // *Surface Science*. — 1992. — Vol. 277, no. 3. — Pp. L77 – L83. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003960289290759Y>.
90. *Sakama H., Kawazu A.* Adsorption of gallium on Si(110) surfaces // *Applied Surface Science*. — 1992. — Vol. 60-61. — Pp. 159 – 165. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016943329290410Y>.
91. *Rich D. H., Franklin G. E., Leible F. M., Miller T., Chiang T.-C.* Synchrotron photoemission studies of the Sb-passivated Si surfaces: Degenerate doping and bulk band dispersions // *Phys. Rev. B*. — 1989. — Dec. — Vol. 40. — Pp. 11804–11816. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.40.11804>.
92. *Zotov A., Lifshits V., Demidchik A.* Ordered surface phases in Sb/Si(110) systems // *Surface Science*. — 1992. — Vol. 274, no. 3. — Pp. L583 – L587. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003960289290829U>.
93. *Tersoff J., Tromp R. M.* Shape transition in growth of strained islands: Spontaneous formation of quantum wires // *Phys. Rev. Lett.* — 1993. — May. — Vol. 70. — Pp. 2782–2785. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.70.2782>.
94. *Luo E. Z., Heun S., Kennedy M., Wollschläger J., Henzler M.* Surface roughness and conductivity of thin Ag films // *Phys. Rev. B*. — 1994. — Feb. — Vol. 49. — Pp. 4858–4865. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.4858>.
95. *Altfeder I. B., Matveev K. A., Chen D. M.* Electron fringes on a quantum wedge // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — Apr. — Vol. 78. — Pp. 2815–2818. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.2815>.
96. *Gavioli L., Kimberlin K. R., Tringides M. C., Wendelken J. F., Zhang Z.* Novel growth of Ag islands on Si(111): Plateaus with a singular height // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Jan. — Vol. 82. — Pp. 129–132. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.129>.
97. *Aballe L., Rogero C., Horn K.* Quantum size effects in ultrathin epitaxial Mg films on Si(111) // *Phys. Rev. B*. — 2002. — Mar. — Vol. 65. — P. 125319. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.125319>.

98. Zhang Z., Niu Q., Shih C.-K. "electronic growth" of metallic overlayers on semiconductor substrates // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — Jun. — Vol. 80. — Pp. 5381–5384. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.5381>.
99. Oyama T., Ohi S., Kawazu A., Tominaga G. Adsorption of bismuth on Si(110) surface // *Surface Science.* — 1981. — Vol. 109, no. 1. — Pp. 82 – 94. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602881905136>.
100. Partin D. L., Heremans J., Morelli D. T., Thrush C. M., Olk C. H., Perry T. A. Growth and characterization of epitaxial bismuth films // *Phys. Rev. B.* — 1988. — Aug. — Vol. 38. — Pp. 3818–3824. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.38.3818>.
101. Roesler J., Sieger M., Miller T., Chiang T.-C. New experimental technique of photoelectron holography applied to Bi trimers on Si(111) // *Surface Science.* — 1997. — Vol. 380, no. 2. — Pp. L485 – L490.
102. Yang F. Y., Liu K., Hong K., Reich D. H., Searson P. C., Chien C. L. Large magnetoresistance of electrodeposited single-crystal bismuth thin films // *Science.* — 1999. — Vol. 284, no. 5418. — Pp. 1335–1337. <http://science.sciencemag.org/content/284/5418/1335>.
103. Jezequel G., Thomas J., Pollini I. Experimental band structure of semimetal bismuth // *Physical Review B.* — 1997. — Vol. 56, no. 11. — P. 6620.
104. Bakhtizin R., Oreshkin A., Sadowski J., Fujikawa Y., Sakurai T. Controllable growth of C<sub>60</sub> thin films Bi(001)/Si(111) surface // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* — 2008. — Vol. 16, no. 5-6. — Pp. 417–423.
105. Sadowski J., Bakhtizin R., Oreshkin A., Nishihara T., Al-Mahboob A., Fujikawa Y., Nakajima K., Sakurai T. Epitaxial C<sub>60</sub> thin films on Bi(0001) // *Surface Science.* — 2007. — Vol. 601, no. 23. — Pp. L136 – L139.
106. Jona F. Low-energy electron diffraction study of surfaces of antimony and bismuth // *Surface Science.* — 1967. — Vol. 8, no. 1. — Pp. 57 – 76. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602867900738>.



107. *Saito M., Ohno T., Miyazaki T.* Magic layer thickness in Bi ultrathin films on Si(111) surface // *Applied Surface Science*. — 2004. — Vol. 237, no. 1. — Pp. 80 – 85. — Proceedings of the Seventh International Symposium on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433204010657>.
108. *Oreshkin A., Sadowski J., Fujikawa Y., Saito M., Yaginuma S., Ohno T., Nagao T., Sakurai T.* STM/STS studies of the initial stage of growth of ultra-thin Bi films on Si(111) // 13-th international symposium Nanostructures: physics and technology / Ioffe Physico-Technical Institute. — 2005. — Pp. 388–389.
109. *Oreshkin A., Sadowski J., Nagao T., Yaginuma S., Fujikawa Y., Sakurai T., Saito M., Ohno T.* STM/STS studies of the initial stage of growth of ultra-thin Bi films on  $7 \times 7$ -Si(111) surface // *International Journal of Nanoscience*. — 2007. — Vol. 6, no. 05. — Pp. 399–401.
110. *Takayanagi K., Tanishiro Y., Takahashi S., Takahashi M.* Structure analysis of Si(111)- $7 \times 7$  reconstructed surface by transmission electron diffraction // *Surface Science*. — 1985. — Vol. 164, no. 2. — Pp. 367 – 392. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602885907538>.
111. Nanofilm allotrope and phase transformation of ultrathin Bi film on Si(111)-  $7 \times 7$  / T. Nagao, J. Sadowski, M. Saito, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Kogure, T. Ohno, Y. Hasegawa, S. Hasegawa, T. Sakurai // *Physical review letters*. — 2004. — Vol. 93, no. 10. — P. 105501.
112. *Sadowski J., Nagao T., Saito M., Oreshkin A., Yaginuma S., Hasegawa S., Ohno T., Sakurai T.* STM/STS studies of the structural phase transition in the growth of ultra-thin Bi films on Si(111) // *Acta Physica Polonica A*. — 2003. — Vol. 104, no. 3-4. — Pp. 381–387.
113. *Sadowski J., Nagao T., Yaginuma S., Fujikawa Y., Sakurai T., Oreshkin A., Saito M., Ohno T.* Stability of the quasicubic phase in the initial stage of the growth of bismuth films on Si(111)- $7 \times 7$  // *Journal of applied physics*. — 2006. — Vol. 99, no. 1. — P. 014904.
114. *Yaginuma S., Nagao T., Sadowski J., Pucci A., Fujikawa Y., Sakurai T.* Surface pre-melting and surface flattening of bi nanofilms on Si(111)-

- 7×7 // *Surface Science*. — 2003. — Vol. 547, no. 3. — Pp. L877 – L881.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602803013153>.
115. *Daimon H., Ino S.* Study of the Si(111)-(7×7) surface structure by alkali-metal adsorption // *Surface Science*. — 1985. — Vol. 164, no. 1. — Pp. 320 – 326. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602885907150>.
116. *Tikhov M., Surnev L., Kiskinova M.* Na-induced (7×7)-to-(3×1) structural transformation on a Si(111)-7×7 surface and the resulting passivation of the surface towards interaction with oxygen // *Phys. Rev. B*. — 1991. — Aug. — Vol. 44. — Pp. 3222–3225. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.44.3222>.
117. *Muscat A., Rjeb A., Roy D.* Oxidation of Si(111)-(7 × 7) using alkali metal atoms: evidence for local promotion mechanisms // *Surface Science*. — 1994. — Vol. 302, no. 1–2. — Pp. L256 – L262. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602894910855>.
118. *Hashizume T., Katayama M., Jeon D.-R., Aono M., Sakurai T.* The absolute coverage of K on the Si(111)-(3×1)-K surface // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1993. — Vol. 32. — Pp. L1263–L1265.
119. *Weitering H. H., DiNardo N. J., Pérez-Sandoz R., Chen J., Mele E. J.* Structural model for the metal-induced Si(111) – (3 × 1) reconstruction // *Phys. Rev. B*. — 1994. — Jun. — Vol. 49. — Pp. 16837–16840. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.16837>.
120. *Quinn J., Jona F.* New results on the reaction of Si111 with Mg // *Surface Science Letters*. — 1991. — Vol. 249, no. 1–3. — Pp. L307 – L311. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167258491901114>.
121. *Fan W. C., Ignatiev A.* Metal-adsorbate-induced Si(111)-(1 × 3) reconstruction // *Phys. Rev. B*. — 1990. — Feb. — Vol. 41. — Pp. 3592–3595. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.3592>.
122. *Yang W., Wu S., Jona F.* Structural reactions of Si(111)-(7 × 7) with metals // *Surface Science*. — 1986. — Vol. 169, no. 2–3. — Pp. 383 – 393. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602886906199>.
123. *Okuda T., Daimon H., Suga S., Tezuka Y., Ino S.* Surface electronic structure of ordered alkali- and noble metal-overlayers on Si(111) //

- Applied Surface Science.* — 1997. — Vol. 121–122. — Pp. 89 – 97.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433297002638>.
124. Mg-induced Si(111)-(3×1) structure studied by photoelectron spectroscopy / K. An, R. Park, J. Kim, C. Park, C. Kim, J. Chung, T. Abukawa, S. Kono, T. Kinoshita et al. // *Surface science.* — 1995. — Vol. 337, no. 1-2. — Pp. L789–L794.
125. *Sakamoto K., Okuda T., Nishimoto H., Daimon H., Suga S., Kinoshita T., Kakizaki A.* Photoemission study of the Si(111)-(3×1)-K surface // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Jul. — Vol. 50. — Pp. 1725–1732.  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.1725>.
126. *Wan K. J., Lin X. F., Nogami J.* Surface reconstructions in the Ag/Si(111) system // *Phys. Rev. B.* — 1993. — May. — Vol. 47. — Pp. 13700–13712. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.13700>.
127. *Saranin A., Zotov A., Lifshits V., Katayama M., Oura K.* Family of the metal-induced Si(111)-(3×1) reconstructions with a top Si atom density of 4/3 monolayer // *Surface Science.* — 1999. — Vol. 426, no. 3. — Pp. 298 – 307. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602899002836>.
128. *Erwin S. C., Weitering H. H.* Theory of the "honeycomb chain-channel" reconstruction of Si(111) – (3 × 1) // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — Sep. — Vol. 81. — Pp. 2296–2299.  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.81.2296>.
129. New bonding configuration on Si(111) and Ge(111) surfaces induced by the adsorption of alkali metals / L. Lottermoser, E. Landemark, D.-M. Smilgies, M. Nielsen, R. Feidenhans, G. Falkenberg, R. Johnson, M. Gierer, A. P. Seitsonen et al. // *Physical review letters.* — 1998. — Vol. 80, no. 18. — P. 3980.
130. *Kang M.-H., Kang J.-H., Jeong S.* Spectroscopic examination of the Na/Si(111)-(3×1) surface structure // *Phys. Rev. B.* — 1998. — Nov. — Vol. 58. — Pp. R13359–R13362.  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.R13359>.
131. *Гомоюнова М., Пронин И.* Фотоэлектронная спектроскопия остовных

- уровней атомов поверхности кремния: обзор // *Журнал технической физики*. — 2004. — Vol. 74, no. 10. — Pp. 1–34.
132. Bromann K., Félix C., Brune H., Harbich W., Monot R., Buttet J., Kern K. Controlled deposition of size-selected silver nanoclusters // *Science*. — 1996. — Vol. 274, no. 5289. — Pp. 956–958. <http://science.sciencemag.org/content/274/5289/956>.
133. Brune H., Giovannini M., Bromann K., Kern K. Self-organized growth of nanostructure arrays on strain-relief patterns // *Nature*. — 1998. — Vol. 394. — Pp. 451–453. <http://dx.doi.org/10.1038/28804>.
134. Sun S., Murray C. B., Weller D., Folks L., Moser A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices // *Science*. — 2000. — Vol. 287, no. 5460. — Pp. 1989–1992. <http://science.sciencemag.org/content/287/5460/1989>.
135. Spontaneous assembly of perfectly ordered identical-size nanocluster arrays / J.-L. Li, J.-F. Jia, X.-J. Liang, X. Liu, J.-Z. Wang, Q.-K. Xue, Z.-Q. Li, S. T. John, Z. Zhang, S. Zhang // *Physical review letters*. — 2002. — Vol. 88, no. 6. — P. 066101.
136. Liebsch A. Electronic excitations in adsorbed alkali-metal layers // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — Nov. — Vol. 67. — Pp. 2858–2861. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.67.2858>.
137. Johansson L. S. O., Reihl B. Empty surface states on the Si(100)2×1-K surface: Evidence for overlayer metallization // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — Oct. — Vol. 67. — Pp. 2191–2194. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.67.2191>.
138. Fouquet P., Witte G. Observation of metallization transition of 2D alkali metal films // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Jul. — Vol. 83. — Pp. 360–363. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.83.360>.
139. Jeon D., Hashizume T., Sakurai T., Willis R. F. Structural and electronic properties of ordered single and multiple layers of Na on the Si(111) surface // *Phys. Rev. Lett.* — 1992. — Aug. — Vol. 69. — Pp. 1419–1422. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.69.1419>.

140. *Song F., Bergmann G.* Strongly enhanced magnetic moments of vanadium impurities in thin films of sodium and potassium // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — Apr. — Vol. 88. — P. 167202. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.167202>.
141. *Magnusson K. O., Reihl B.* Development of the surface electronic structure of K and Cs overlayers on Si(111)-(7×7) // *Phys. Rev. B.* — 1990. — Jun. — Vol. 41. — Pp. 12071–12075. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.12071>.
142. *Weitering H. H., Chen J., DiNardo N. J., Plummer E. W.* Electron correlation, metallization, and fermi-level pinning at ultrathin K/Si(111) interfaces // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Sep. — Vol. 48. — Pp. 8119–8135. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.8119>.
143. *Brommer K. D., Galvan M., Pino A. D., Joannopoulos J.* Theory of adsorption of atoms and molecules on Si(111)-(7×7) // *Surface Science.* — 1994. — Vol. 314, no. 1. — Pp. 57 – 70. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602894902127>.
144. *Hasegawa Y., Kamiya I., Hashizume T., Sakurai T., Tochiwara H., Kubota M., Murata Y.* Cluster formation of Li on the Si(111)-(7×7) surface // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films.* — 1990. — Vol. 8, no. 1. — Pp. 238–240. <http://dx.doi.org/10.1116/1.577074>.
145. *Hashizume T., Sumita I., Murata Y., Hyodo S., Sakurai T.* Cs adsorption on the Si(100)-(2×1) surfaces // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena.* — 1991. — Vol. 9, no. 2. — Pp. 742–744. <http://avs.scitation.org/doi/abs/10.1116/1.585545>.
146. *Eitle J., Gorelik D., Aloni S., Margalit T., Meyler D., Haase G.* Positive sample bias effect in scanning tunneling microscope imaging of low coverage alkali metal atoms on Si(111)-(7×7) surface // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena.* — 1998. — Vol. 16, no. 5. — Pp. 2894–2897. <http://avs.scitation.org/doi/abs/10.1116/1.590290>.

147. *Paggel J., Neuhold G., Haak H., Horn K.* Growth morphology and electronic structure of Na films on Si(111)-(7×7) and Si(111)-Na(3×1) // *Surface Science*. — 1998. — Vol. 414, no. 1. — Pp. 221 – 235. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602898005147>.
148. *Boland J. J.* Structure of the H-saturated Si(100) surface // *Phys. Rev. Lett.* — 1990. — Dec. — Vol. 65. — Pp. 3325–3328. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.65.3325>.
149. *McEllistrem M., Allgeier M., Boland J. J.* Dangling bond dynamics on the silicon (100)-(2×1) surface: Dissociation, diffusion, and recombination // *Science*. — 1998. — Vol. 279, no. 5350. — Pp. 545–548. <http://science.sciencemag.org/content/279/5350/545>.
150. Na adsorption on the Si(111)-(7×7) surface: From two-dimensional gas to nanocluster array / K. Wu, Y. Fujikawa, T. Nagao, Y. Hasegawa, K. Nakayama, Q. Xue, E. Wang, T. Briere, V. Kumar et al. // *Physical review letters*. — 2003. — Vol. 91, no. 12. — P. 126101.
151. *Gomez-Rodriguez J. M., Saenz J. J., Baro A. M., Veillen J.-Y., Cinti R. C.* Real-time observation of the dynamics of single Pb atoms on Si(111)(7×7) by scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Jan. — Vol. 76. — Pp. 799–802. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.76.799>.
152. *Sato N., Nagao T., Hasegawa S.* Two-dimensional adatom gas phase on the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface directly observed by scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. B*. — 1999. — Dec. — Vol. 60. — Pp. 16083–16087. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.16083>.
153. Step-by-step cooling of a two-dimensional Na gas on the Si(111)-(7×7) surface / K. Wu, A. Oreshkin, Y. Takamura, Y. Fujikawa, T. Nagao, T. Briere, V. Kumar, Y. Kawazoe, R. Dou et al. // *Physical Review B*. — 2004. — Vol. 70, no. 19. — P. 195417.
154. *Hartmann C. A.* Die bestimmung der elektrischen elementarquantums aus dem schroteffekt // *Ann. der. Phys.* — 1921. — Vol. 65. — Pp. 51–78.
155. *Johnson J. B.* The Schottky Effect in Low Frequency Circuits // *Phys. Rev.* — 1925. — Vol. 26, no. 1. — Pp. 71–85.

156. *Schottky W.* Small-Shot Effect and Flicker Effect // *Phys. Rev.* — 1926. — Vol. 28, no. 6. — P. 1331.
157. *Hooge F.* 1/f noise // *Physica B+C.* — 1976. — Vol. 83, no. 1. — Pp. 14 – 23. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378436376900899>.
158. *Van der Ziel A.* Flicker noise in electronic devices // *Adv. Electron. Electron Phys.* — 1979. — Vol. 49. — Pp. 225–297.
159. *Hooge F., Kleinpenning T. G. M., Vandamme L. K. J.* Experimental studies on 1/f noise // *Reports on Progress in Physics.* — 1981. — Vol. 44. — P. 479.
160. *Park S.-I., Quate C. F.* Tunneling microscopy of graphite in air // *Applied Physics Letters.* — 1986. — Vol. 48, no. 2. — Pp. 112–114. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/48/2/10.1063/1.96968>.
161. *Stoll E., Marti O.* Restoration of scanning-tunneling-microscope data blurred by limited resolution, and hampered by 1f-like noise // *Surface Science.* — 1987. — Vol. 181, no. 1–2. — Pp. 222 – 229. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602887901622>.
162. *Tiedje T., Varon J., Deckman H., Stokes J.* Tip contamination effects in ambient pressure scanning tunneling microscopy imaging of graphite // *Journal of Vacuum Science and Technology A.* — 1988. — Vol. 6, no. 2. — Pp. 372–375. <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvsta/6/2/10.1116/1.575418>.
163. *Abraham D. W., Williams C. C., Wickramasinghe H. K.* Noise reduction technique for scanning tunneling microscopy // *Applied Physics Letters.* — 1988. — Vol. 53, no. 16. — Pp. 1503–1505. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/53/16/10.1063/1.99940>.
164. *Bocko M. F., Stephenson K. A., Koch R. H.* Vacuum tunneling probe: A nonreciprocal, reduced-back-action transducer // *Phys. Rev. Lett.* — 1988. — Aug. — Vol. 61. — Pp. 726–729. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.61.726>.
165. *Welland M. E., Koch R. H.* Spatial location of electron trapping defects on silicon by scanning tunneling microscopy // *Applied Physics Letters.* — 1986. — Vol. 48, no. 11. — Pp. 724–726. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/48/11/10.1063/1.96702>.

166. *Moller R., Esslinger A., Koslowski B.* Noise in vacuum tunneling: Application for a novel scanning microscope // *Appl. Phys. Lett.* — 1989. — Vol. 55, no. 22. — Pp. 2360–2362.
167. *S. Ashok S., Chevallier J., Akasaki I., Johnson N., Sopori B. E.* Defect and impurity engineered semiconductors and devices // *Material Research Society Symposium Proceedings.* — 1995. — Vol. 378.
168. *J. Michel J., Kennedy T., Wada K., Thonke K. E.* Defects in electronic materials II // *Material Research Society Symposium Proceedings.* — 1997. — Vol. 442.
169. *Schubert E.* Doping in III-V Semiconductors. — Cambridge: Cambridge University Press, 1993.
170. *Borodin P., Bukharaev A., Filatov D., Vorontsov D., Lapshina M.* Combined STM/AFM visualization of the local density of states in the InAs/GaAs quantum dots // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* — 2009. — Vol. 3, no. 5. — P. 721.
171. *Вольф Э. Л.* Принципы электронной туннельной спектроскопии. — Киев: Наукова Думка, 1990. — 453 с.
172. *Cox G., Graf K., Szyuka D., Poppe U., Urban K.* Observation of point defects and microfaceting on GaAs(110) surfaces by scanning tunneling microscopy // *Vacuum.* — 1990. — Vol. 41, no. 1–3. — Pp. 591–595. — Surface Science Section Selected Proceedings of the 7th International Conference on Solid Surfaces.
173. *Feenstra R. M., Yu E. T., Woodall J. M., Kirchner P. D., Lin C. L., Pettit G. D.* Cross-sectional imaging and spectroscopy of GaAs doping superlattices by scanning tunneling microscopy // *Applied Physics Letters.* — 1992. — Vol. 61, no. 7. — Pp. 795–797.
174. *Ebert P., Urban K.* Phosphorus vacancies and adatoms on GaP(110) surfaces studied by scanning tunneling microscopy // *Ultramicroscopy.* — 1993. — Vol. 49, no. 1–4. — Pp. 344 – 353.
175. *Johnson M. B., Albrechtsen O., Feenstra R. M., Salemink H. W. M.* Direct imaging of dopants in GaAs with cross-sectional scanning tunnel-



- ing microscopy // *Applied Physics Letters*. — 1993. — Vol. 63, no. 21. — Pp. 2923–2925.
176. *Johnson M. B., Albrechtsen O., Feenstra R. M., Salemink H. W.* Erratum: Direct imaging of dopants in GaAs with cross-sectional scanning tunneling microscopy [appl. phys. lett. 63, 2923 (1993)] // *Applied Physics Letters*. — 1994. — Vol. 64, no. 11. — Pp. 1454–1454.
177. *Savinov S., Oreshkin A., Mantsevich V., Maslova N., Oreshkin S.* Charge effects on GaAsTe [110] surface by low temperature STM // Proceedings of 22-d International Symp: "Nanostructures: Physics and Technology / Academic University Publishing Saint-Petersburg. — 2014. — Pp. 128–129.
178. *Zheng J. F., Liu X., Newman N., Weber E. R., Ogletree D. F., Salmeron M.* Scanning tunneling microscopy studies of Si donors (Si<sub>Ga</sub>) in GaAs // *Phys. Rev. Lett.* — 1994. — Vol. 72, no. 10. — Pp. 1490–1493.
179. *Zheng J. F., Liu X., Weber E. R., Ogletree D. F., Salmeron M.* Si donors (Si<sub>Ga</sub>) in GaAs observed by scanning tunneling microscopy // *JVST B*. — 1994. — Vol. 12, no. 3. — Pp. 2104–2106.
180. *Oreshkin S., Mantsevich V., Muzychenko D., Oreshkin A., Panov V., Radchenko I.* In situ cleavage mechanism for semiconductor single crystals for ultrahigh-vacuum scanning tunneling microscope (Система скола монокристаллов полупроводников *in situ* для сверхвысоковакуумного сканирующего туннельного микроскопа) // *Instruments and Experimental Techniques (Приборы и техника эксперимента)*. — 2007 (2007). — Vol. 50, no. 1 (1). — Pp. 129–132 (137–140).
181. *Oreshkin A. I., Muzychenko D. A., Radchenko I. V., Mancevich V. N., Panov V. I., Oreshkin S. I.* Crystal cleavage mechanism for uhv scanning tunneling microscopy // *Review of Scientific Instruments*. — 2006. — Vol. 77, no. 11. — P. 116116.
182. *Манцевич В. Н., Музыченко Д. А., Орешкин А. И., Орешкин С. И., Панов В. И., Маслова Н. С., Савинов С. В.* Влияние локализованных зарядовых состояний на низкочастотную составляющую спектра туннельного тока вида 1/f // Proceedings of International meeting LDS (Low Dimensional Systems) / Rostov-on-Don-Loo, Russia. — 2008. — Pp. 195–198.

183. *Mantsevich V., Maslova N., Oreshkin A., Oreshkin S., Muzychenko D., Panov V., Saving S.* The influence of localized state charging on  $1/f^\alpha$  tunneling current noise spectrum // Proceedings of WDS 2008 International Conference, part III / Prague. — 2008. — Pp. 67–73.
184. *Oreshkin A., Oreshkin S., Radchenko I., Savinov S., Maslova N. S., Muzychenko D., Mantsevich V., Panov V.*  $1/f^\alpha$  tunneling current noise characteristics in the vicinity of individual impurity atoms on clean InAs(110) surface // 14-th international symposium Nanostructures: physics and technology / Academic University Publishing Saint-Petersburg. — 2006. — Pp. 154–155.
185. *Oreshkin A., Mantsevich V., Maslova N., Muzychenko D., Oreshkin S., Panov V., Savinov S., Arseev P.* Effect of different impurity atoms on  $1/f^\alpha$  tunneling current noise characteristics on InAs(110) surface (The influence of different impurity atoms on  $1/f^\alpha$  tunneling current noise characteristics on InAs (110) surface) // *JETP letters (Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики)*. — 2007 (2007). — Vol. 85 (85), no. 1 (1). — Pp. 40–45 (46–51).
186. *Oreshkin A., Oreshkin S., Savinov S., Maslova N. S., Muzychenko D., Mantsevich V., Panov V.* Atomic-scale study of the impurity atoms effect on the  $1/f^\alpha$  noise characteristics of the tunneling current from individual inas(110) atomic sites // Proceedings of 15-th international symposium Nanostructures: physics and technology / Academic University Publishing Saint-Petersburg. — 2007. — Pp. 336–337.
187. *Манцевич В., Маслова Н., Орешкин А., Панов В.* Исследование туннельного тока в присутствии примесных атомов на поверхности полупроводников методом сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии // Тезисы научной конференции “Ломоносовские чтения”, секция физика, подсекция радиофизика физическая электроника и акустика) / Москва, Россия. — 2010. — Pp. 27–29.
188. *Mantsevich V., Maslova N., Oreshkin A., Oreshkin S., Muzychenko D., Savinov S., Panov V.* Effect of localized charge states on the low-frequency part of the tunneling current spectrum ( $1/f^\alpha$ ) (Влияние локализованных

- зарядовых состояний на низкочастотную составляющую спектра туннельного тока вида  $1/f$ ) // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics (Известия Российской академии наук. Серия физическая)*. — 2009 (2009). — Vol. 73 (73), no. 7 (7). — Pp. 886–888 (940–942).
189. *Oreshkin A., Oreshkin S., Maslova N., Mantsevich V., Panov V.* The impurity atoms effect on the flicker noise characteristics of the tunneling current from individual InAs(110) atomic sites // *Proceedings of Nanoscale VIII / Switzerland, Basel*. — 2010. — P. 148.
190. *Mantsevich V., Maslova N., Oreshkin A., Panov V.* Wide range tunneling current noise spectra singularities formed by charged localized states // *Proceedings of 17-th International Symp: "Nanostructures: Physics and Technology / Academic University Publishing Saint-Petersburg*. — 2009. — Pp. 304–305.
191. *Манцевич В., Музыченко Д., Орешкин А., Орешкин С., ВИ П., НС М., СВ С.* Исследование спектральных характеристик туннельного тока в присутствии примесных атомов на поверхности монокристалла InAs (110) методом сканирующей туннельной микроскопии // Тезисы XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» Секция “Физика”, подсекция “Радиофизика” / Москва. — 2008. — P. 22.
192. *Arseyev P., Maslova N., Savinov S., Panov V.* Coulomb singularity effects in the tunneling spectroscopy of individual impurities // *JETP Letters*. — 2002. — Vol. 76, no. 5. — Pp. 287–290.
193. *Oreshkin A., Oreshkin S., Maslova N., Mantsevich V., Panov V.* Tunneling current noise spectra singularities influenced by localized states charging // *Contributions of ISPM (International Scanning Probe Microscopy) / TU Munchen*. — 2011. — Pp. 19–22.
194. *Mantsevich V., Maslova N., Oreshkin A., Oreshkin S.* Atomic-scale study of localized state charging influence on the singularities formation in tunneling current spectrum // *Proceedings of 11-th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures / Saint-Petersburg*. — 2011. — P. 47.

195. *Mantsevich V., Maslova N., Oreshkin A., Panov V.* STM/STS investigation of local tunneling current noise spectra on the semiconductor's surfaces // Proceedings of 22-d International Symp: "Nanostructures: Physics and Technology / Academic University Publishing Saint-Petersburg. — 2014. — Pp. 313–314.
196. *Kroto H., Heath J., O'Brien S., Curl R., Smalley R.* C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene // *Nature (London)*. — 1985. — Vol. 318. — P. 162.
197. *Curl R., Smalley R.* Fullerenes // *Scientific American*. — 1991. — Oct. — Vol. 265. — Pp. 54–63.
198. *Tycko R., Dabbagh G., Fleming R. M., Haddon R. C., Makhija A. V., Zahurak S. M.* Molecular dynamics and the phase transition in solid C<sub>60</sub> // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — Sep. — Vol. 67. — Pp. 1886–1889. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.67.1886>.
199. *Heiney P. A., Fischer J. E., McGhie A. R., Romanow W. J., Denenstein A. M., McCauley Jr. J. P., Smith A. B., Cox D. E.* Orientation-al ordering transition in solid C<sub>60</sub> // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — Jun. — Vol. 66. — Pp. 2911–2914. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.66.2911>.
200. *LI Y. Z., PATRIN J. C., CHANDER M., WEAVER J. H., CHIBANTE L. P. F., SMALLEY R. E.* Ordered overlayers of C<sub>60</sub> on GaAs(110) studied with scanning tunneling microscopy // *Science*. — 1991. — Vol. 252, no. 5005. — Pp. 547–548. <http://science.sciencemag.org/content/252/5005/547>.
201. *Néel N., Kröger J., Limot L., Berndt R.* Conductance of oriented C<sub>60</sub> molecules // *Nano letters*. — 2008. — Vol. 8, no. 5. — Pp. 1291–1295.
202. *Néel N., Limot L., Kröger J., Berndt R.* Rotation of C<sub>60</sub> in a single-molecule contact // *Physical Review B*. — 2008. — Vol. 77, no. 12. — P. 125431.
203. *Yee S. K., Malen J. A., Majumdar A., Segalman R. A.* Thermoelectricity in fullerene–metal heterojunctions // *Nano letters*. — 2011. — Vol. 11, no. 10. — Pp. 4089–4094.

204. Rogero C., Pascual J. I., Gomez-Herrero J., Baro A. Resolution of site-specific bonding properties of C<sub>60</sub> adsorbed on Au(111) // *The Journal of chemical physics*. — 2002. — Vol. 116, no. 2. — Pp. 832–836.
205. Paloheimo J., Isotalo H., Kastner J., Kuzmany H. Conduction mechanisms in undoped thin films of C<sub>60</sub> and C<sub>60/70</sub> // *Synthetic metals*. — 1993. — Vol. 56, no. 2-3. — Pp. 3185–3190.
206. Felici R., Pedio M., Borgatti F., Iannotta S., Capozzi M., Ciullo G., Stierle A. X-ray-diffraction characterization of Pt(111) surface nanopatterning induced by C<sub>60</sub> adsorption // *Nature materials*. — 2005. — Vol. 4, no. 9. — P. 688.
207. Optimal electron doping of a C<sub>60</sub> monolayer on Cu(111) via interface reconstruction / W. W. Pai, H. Jeng, C.-M. Cheng, C.-H. Lin, X. Xiao, A. Zhao, X. Zhang, G. Xu, X. Shi et al. // *Physical review letters*. — 2010. — Vol. 104, no. 3. — P. 036103.
208. Geometric and electronic structure of a C<sub>60</sub> monolayer on Ag(100) / X. Zhang, W. He, A. Zhao, H. Li, L. Chen, W. W. Pai, J. Hou, M. Loy, J. Yang, X. Xiao // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 75, no. 23. — P. 235444.
209. Tang L., Zhang X., Guo Q., Wu Y.-N., Wang L.-L., Cheng H.-P. Two bonding configurations for individually adsorbed C<sub>60</sub> molecules on Au(111) // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 82, no. 12. — P. 125414.
210. Wang X., Yamazaki S., Li J., Hashizume T., Shinohara H., Sakurai T. Reconstructions of C<sub>60</sub> on the Ag(111)-(1×1) surface // *Scanning Microscopy*. — 1994. — Vol. 8, no. 4. — Pp. 987–996.
211. Zhang X., Yin F., Palmer R., Guo Q. The C<sub>60</sub>/Au(111) interface at room temperature: A scanning tunnelling microscopy study // *Surface Science*. — 2008. — Vol. 602, no. 4. — Pp. 885–892.
212. Franke K., Schulze G., Henningsen N., Fernández-Torrente I., Pascual J., Zarwell S., Rück-Braun K., Cobian M., Lorente N. Reducing the molecule-substrate coupling in C<sub>60</sub>-based nanostructures by molecular interactions // *Physical review letters*. — 2008. — Vol. 100, no. 3. — P. 036807.

213. Wang X.-D., Hashizume T., Shinohara H., Saito Y., Nishina Y., Sakurai T. Scanning tunneling microscopy of C<sub>60</sub> on the Si(111)-(7×7) surface // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1992. — Vol. 31. — Pp. L983–L986.
214. Li Y. Z., Chander M., Patrin J. C., Weaver J. H., Chibante L. P. F., Smalley R. E. Adsorption of individual C<sub>60</sub> molecules on Si(111) // *Phys. Rev. B.* — 1992. — Jun. — Vol. 45. — Pp. 13837–13840. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13837>.
215. Kobayashi K., Yamada H., Horiuchi T., Matsushige K. Investigations of C<sub>60</sub> molecules deposited on Si(111) by noncontact atomic force microscopy // *Applied Surface Science.* — 1999. — Vol. 140, no. 3. — Pp. 281 – 286. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943329800541>.
216. Chen D., Chen J., Sarid D. Single-monolayer ordered phases of C<sub>60</sub> molecules on Si(111)-(7×7) surfaces // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Vol. 50. — Pp. 10905–10909. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.10905>.
217. Chen D., Sarid D. Temperature effects of adsorption of C<sub>60</sub> molecules on Si(111)-(7×7) surfaces // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Mar. — Vol. 49. — Pp. 7612–7619. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.7612>.
218. Бахтизин Р. З., Хашицуме Т., Вонг Ш., Сакурай Т. Сканирующая туннельная микроскопия фуллеренов на поверхности металлов и полупроводников // *Успехи физических наук.* — 1997. — Vol. 167, no. 3. — Pp. 289–307. <http://ufn.ru/ru/articles/1997/3/e/>.
219. Huang C.-P., Su C.-C., Ho M.-S. Intramolecular structures of C<sub>60</sub> and C<sub>84</sub> molecules on Si(111)-(7×7) surfaces by scanning tunneling microscopy // *Applied Surface Science.* — 2008. — Vol. 254, no. 23. — Pp. 7712 – 7717. — 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures 2007 (ASCIN-9). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943320800247X>.
220. Katircioglu S., Erkoç S. Decomposition of C<sub>60</sub> molecules on Si(111) surface // *Surface Science.* — 1997. — Vol. 383, no. 2–3. — Pp. L775 – L778. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602897002501>.
221. Xu H., Chen D. M., Creager W. N. Double domain solid C<sub>60</sub> on Si(111)-

- 7×7 // *Phys. Rev. Lett.* — 1993. — Mar. — Vol. 70. — Pp. 1850–1853.  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.70.1850>.
222. *Iizumi K., Saiki K., Koma A.* Investigation of the interaction between a C<sub>60</sub> epitaxial film and a Si(111)-7×7 surface by electron energy loss spectroscopy // *Surface Science*. — 2002. — Vol. 518, no. 1–2. — Pp. 126 – 132. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602802021209>.
223. *Suto S., Kasuya A., Ikeno O., Hu C.-W., Wawro A., Nishitani R., Goto T., Nishina Y.* Vibrational modes of C<sub>60</sub> fullerene on Si(111)7×7 surface: Estimation of charge transfer from silicon dangling bonds to C<sub>60</sub> molecules // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1994. — Vol. 33, no. 10B. — P. L1489. <http://stacks.iop.org/1347-4065/33/i=10B/a=L1489>.
224. *Suto S., Sakamoto K., Wakita T., Hu C.-W., Kasuya A.* Vibrational properties and charge transfer of C<sub>60</sub> adsorbed on Si(111)-(7×7) and Si(100)-(2×1) surfaces // *Phys. Rev. B*. — 1997. — Sep. — Vol. 56. — Pp. 7439–7445. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.7439>.
225. *Suto S., Sakamoto K., Wakita T., Harada M., Kasuya A.* Interaction of C<sub>60</sub> with silicon dangling bonds on the Si(111)-(7×7) surface // *Surface Science*. — 1998. — Vol. 402-404. — Pp. 523 – 528. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003960289700962X>.
226. *Modesti S., Cerasari S., Rudolf P.* Determination of charge states of C<sub>60</sub> adsorbed on metal surfaces // *Phys. Rev. Lett.* — 1993. — Oct. — Vol. 71. — Pp. 2469–2472. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.71.2469>.
227. *Rice M. J., Choi H.-Y.* Charged-phonon absorption in doped C<sub>60</sub> // *Phys. Rev. B*. — 1992. — May. — Vol. 45. — Pp. 10173–10176. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.10173>.
228. *Martin M. C., Koller D., Mihaly L.* In situ infrared transmission study of Rb- and K-doped fullerenes // *Phys. Rev. B*. — 1993. — Jun. — Vol. 47. — Pp. 14607–14610. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.14607>.
229. *Hunt M. R. C., Modesti S., Rudolf P., Palmer R. E.* Charge transfer and structure in C<sub>60</sub> adsorption on metal surfaces // *Phys. Rev. B*. — 1995. — Apr. — Vol. 51. — Pp. 10039–10047. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.51.10039>.

230. Yamaguchi T., Miyoshi S. Electronic states of fullerenes adsorbed on Si surface // *Surface Science*. — 1996. — Vol. 357-35. — Pp. 283 – 288. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602896001094>.
231. Sakamoto K., Harada M., Kondo D., Kimura A., Kakizaki A., Suto S. Bonding state of the C<sub>60</sub> molecule adsorbed on a Si(111)-(7×7) surface // *Phys. Rev. B*. — 1998. — Nov. — Vol. 58. — Pp. 13951–13956. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.13951>.
232. Sakamoto K., Kondo D., Ushimi Y., Harada M., Kimura A., Kakizaki A., Suto S. Temperature dependence of the electronic structure of C<sub>60</sub> films adsorbed on Si(001)-(2×1) and Si(111)-(7×7) surfaces // *Phys. Rev. B*. — 1999. — Jul. — Vol. 60. — Pp. 2579–2591. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.2579>.
233. Moriarty P., Upward M. D., Dunn A. W., Ma Y.-R., Beton P. H., Teehan D. C<sub>60</sub>-terminated Si surfaces: Charge transfer, bonding, and chemical passivation // *Phys. Rev. B*. — 1998. — Jan. — Vol. 57. — Pp. 362–369. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.362>.
234. Thermal-dependent unoccupied electronic structure of a C<sub>60</sub> monolayer film adsorbed on a si(111)-(7×7) surface / K. Sakamoto, D. Kondo, H. Takeda, T. Sato, S. Suga, F. Matsui, K. Amemiya, T. Ohta, W. Uchida, A. Kasuya // *Surface science*. — 2001. — Vol. 493, no. 1-3. — Pp. 604–609.
235. Suto S., Sakamoto K., Kondo D., Wakita T., Kimura A., Kakizaki A. Bonding nature of C<sub>60</sub> adsorbed on Si(111)-7×7 and Si(100)-2×1 surfaces studied by HREELS and PES // *Surface Science*. — 1999. — Vol. 427-428. — Pp. 85 – 90. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602899002381>.
236. Cepek C., Schiavuta P., Sancrotti M., Pedio M. Photoemission study of C<sub>60</sub>/Si(111) adsorption as a function of coverage and annealing temperature // *Phys. Rev. B*. — 1999. — Jul. — Vol. 60. — Pp. 2068–2073. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.2068>.
237. Iizumi K., Ueno K., Saiki K., Koma A. Electron-energy-loss spectroscopy of C<sub>60</sub> monolayer films on active and inactive surfaces // *Applied Surface Science*. — 2001. — Vol. 169-170. — Pp. 142 – 146. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433200007406>.



238. *Iizumi K.-i., Saiki K., Koma A.* Investigation of the interaction between a C<sub>60</sub> epitaxial film and a Si(111)-7×7 surface by electron energy loss spectroscopy // *Surface science*. — 2002. — Vol. 518, no. 1-2. — Pp. 126–132.
239. *Sakamoto K., Kondo D., Harada M., Kimura A., Kakizaki A., Suto S.* Electronic structures of C<sub>60</sub> adsorbed on Si(111)-(7×7) and Si(001)-(2×1) surfaces // *Surface Science*. — 1999. — Vol. 433-435. — Pp. 642 – 646. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602899000941>.
240. *Janzen O., Monch W.* Valence-band discontinuity at the C<sub>60</sub>-Si(111)-7×7 interface // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1999. — Vol. 11, no. 13. — P. L111. <http://stacks.iop.org/0953-8984/11/i=13/a=002>.
241. *Sakurai T., Wang X.-D., Xue Q., Hasegawa Y., Hashizume T., Shinohara H.* Scanning tunneling microscopy study of fullerenes // *Progress in Surface Science*. — 1996. — Vol. 51, no. 4. — Pp. 263 – 408. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0079681696000056>.
242. *Pesci A., Ferrari L., Comicioli C., Pedio M., Cepek C., Schiavuta P., Pivetta M., Sancrotti M.* High resolution photoemission study of C<sub>60</sub> on Si(111) as a precursor of SiC growth // *Surface Science*. — 2000. — Vol. 454-456. — Pp. 832 – 836. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602800000765>.
243. *Goldoni A., Larciprete R., Cepek C., Masciovecchio C., El Mellouhi F., Hudej R., Sancrotti M., Paolucci G.* Tracking thermally driven molecular reaction and fragmentation by fast photoemission: C<sub>60</sub> on Si(111) // *Surface Review and Letters*. — 2002. — Vol. 09, no. 02. — Pp. 775–781. <http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0218625X02002944>.
244. *Gangopadhyay S., Woolley R., Danza R., Phillips M., Schulte K., Wang L., Dhanak V., Moriarty P.* C<sub>60</sub> submonolayers on the Si(111)-(7×7) surface: Does a mixture of physisorbed and chemisorbed states exist? // *Surface Science*. — 2009. — Vol. 60, no. 18. — Pp. 2896 – 2901. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602809005184>.
245. *Kondo D., Sakamoto K., Takeda H., Matsui F., Amemiya K., Ohta T., Uchida W., Kasuya A.* Unoccupied molecular orbitals of C<sub>60</sub> molecules

- adsorbed on Si(001)-(2×1) and Si(111)-(7×7) surfaces studied by NEX-AFS // *Surface science*. — 2002. — Vol. 514, no. 1-3. — Pp. 337–342.
246. *Fujikawa Y., Saiki K., Koma A.* Transition of an adsorption state of C<sub>60</sub> on a Si(111)7×7 surface revealed by high-resolution electron-energy-loss spectroscopy // *Phys. Rev. B*. — 1997. — Nov. — Vol. 56. — Pp. 12124–12126. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.12124>.
247. *Sanchez-Portal D., Artacho E., Pascual J. I., Gomez-Herrero J., Martin R. M., Soler J. M.* First principles study of the adsorption of C<sub>60</sub> on Si(111) // *Surface Science*. — 2001. — Vol. 482-485. — Pp. 39 – 43. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602800010086>.
248. *Wang H., Zeng C., Li Q., Wang B., Yang J., Hou J., Zhu Q.* Scanning tunneling spectroscopy of individual C<sub>60</sub> molecules adsorbed on Si(111)-7×7 surface // *Surface Science*. — 1999. — Vol. 442, no. 2. — Pp. L1024 – L1028. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602899009772>.
249. *Hou J. G., Yang J., Wang H., Li Q., Zeng C., Lin H., Bing W., Chen D. M., Zhu Q.* Identifying molecular orientation of individual C<sub>60</sub> on a Si(111)-(7×7) surface // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Oct. — Vol. 83. — Pp. 3001–3004. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.83.3001>.
250. *Tersoff J., Hamann D. R.* Theory of the scanning tunneling microscope // *Phys. Rev. B*. — 1985. — Jan. — Vol. 31. — Pp. 805–813. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.805>.
251. *Pascual J. I., Gomez-Herrero J., Baro A. M., Sanchez-Portal D., Artacho E., Ordejon P., Soler J. M.* Comment on identifying molecular orientation of individual C<sub>60</sub> on a Si(111)-(7×7) surface // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Sep. — Vol. 85. — Pp. 2653–2653. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.2653>.
252. *Lee J. Y., Kang M. H.* Adsorption structure of a single C<sub>60</sub> molecule on Si(111)-(7×7): Density-functional calculations // *Surface Science*. — 2008. — Vol. 602, no. 7. — Pp. 1408 – 1412. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602808000757>.
253. *Rurali R., Cuadrado R., Cerda J. I.* C<sub>60</sub> adsorption on the Si(111)-p(7×7)

- surface: A theoretical study // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Feb. — Vol. 81. — P. 075419. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.075419>.
254. *Hong H., McMahon W. E., Zschack P., Lin D., Aburano R. D., Chen H., Chiang T.* C<sub>60</sub> encapsulation of the Si(111)-(7×7) surface // *Applied Physics Letters.* — 1992. — Vol. 61, no. 26. — Pp. 3127–3129. <https://doi.org/10.1063/1.107982>.
255. *Gensterblum G., Pireaux J. J., Thiry P. A., Caudano R., Vigneron J. P., Lambin P., Lucas A. A., Kratschmer W.* High-resolution electron-energy-loss spectroscopy of thin films of C<sub>60</sub> on Si(100) // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — Oct. — Vol. 67. — Pp. 2171–2174. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.67.2171>.
256. *Hamza A., Balooch M.* The chemisorption of C<sub>60</sub> on Si(100)-(2×1) // *Chemical Physics Letters.* — 1993. — Vol. 201, no. 5–6. — Pp. 404 – 408. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261493850923>.
257. *Hashizume T., Wang X.-D., Nishina Y., Shinohara H., Saito Y., Kuk Y., Sakurai T.* Field ion-scanning tunneling microscopy study of C<sub>60</sub> on the Si(100) surface // *Japanese Journal of Applied Physics.* — 1992. — Vol. 31, no. Part 2, No. 7A. — Pp. L880–L883. <http://jjap.jsap.jp/link?JJAP/31/L880/>.
258. *Pascual J., Gomez-Herrero J., Rogero C., Baro A., Sanchez-Portal D., Artacho E., Ordejon P., Soler J.* Seeing molecular orbitals // *Chemical Physics Letters.* — 2000. — Vol. 321, no. 1-2. — Pp. 78 – 82. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261400003377>.
259. *Wang X.-D., Hashizume T., Shinohara H., Saito Y., Nishina Y., Sakurai T.* Adsorption of C<sub>60</sub> and C<sub>84</sub> on the Si(100)-(2×1) surface studied by using the scanning tunneling microscope // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Jun. — Vol. 47. — Pp. 15923–15930. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.15923>.
260. *Kawazoe Y., Kamiyama H., Maruyama Y., Ohno K.* Electronic structures of layered C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> on Si(100) surface // *Japanese Journal of Applied Physics.* — 1993. — Vol. 32, no. Part 1, No. 3B. — Pp. 1433–1437. <http://jjap.jsap.jp/link?JJAP/32/1433/>.

261. *De Seta M., Sanvitto D., Evangelisti F.* Direct evidence of C<sub>60</sub> chemical bonding on Si(100) // *Phys. Rev. B.* — 1999. — Apr. — Vol. 59. — Pp. 9878–9881. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.9878>.
262. *Yamaguchi T.* Electronic states of C<sub>60</sub> molecules on Si(001)-(2×1) and Si(111)-(7×7) surfaces // *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures.* — 1994. — Vol. 12, no. 3. — Pp. 1932–1935.
263. *Yajima A., Tsukada M.* Electronic structure of monolayer C<sub>60</sub> on Si(100)-(2×1) surface // *Surface Science.* — 1996. — Vol. 357–358. — Pp. 355 – 360. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602896001811>.
264. *Chen D., Sarid D.* An STM study of C<sub>60</sub> adsorption on Si(100)-(2×1) surfaces: from physisorption to chemisorption // *Surface Science.* — 1995. — Vol. 329, no. 3. — Pp. 206 – 218. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602895000518>.
265. *Klyachko D., Chen D. M.* Ordering of C<sub>60</sub> on anisotropic surfaces // *Phys. Rev. Lett.* — 1995. — Nov. — Vol. 75. — Pp. 3693–3696. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.75.3693>.
266. *Girifalco L. A.* Molecular properties of fullerene in the gas and solid phases // *The Journal of Physical Chemistry.* — 1992. — Vol. 96, no. 2. — Pp. 858–861. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100181a061>.
267. *Hunt M. R. C.* Temperature dependence of the electronic and vibrational excitations of C<sub>60</sub> adsorbed on Si(100)-(2×1) // *The Journal of Physics: Condensed Matter.* — 1996. — Vol. 8, no. 14. — Pp. L229–L235.
268. *Moalem M., Balooch M., Hamza A., Siekhaus W. J., Olander D.* Surface mobility of C<sub>60</sub> on SiO<sub>2</sub> // *J. of Chem. Phys.* — 1993. — sep. — Vol. 99. — Pp. 4855–4859.
269. *Gunster J., Mayer T., Brause M., Maus-Friedrichs W., Busmann H., Kempter V.* The study of surface adsorbed C<sub>60</sub> molecules with metastable impact electron spectroscopy and UPS (He I) // *Surface Science.* — 1995. — Vol. 336, no. 3. — Pp. 341 – 352. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602895005358>.

270. Cheng C., Pi T., Ouyang C., Wen J. Chemisorption of C<sub>60</sub> on the Si(001)-(2×1) surface at room temperature // *JVST B: Microelectronics and Nanometer Structures*. — 2005. — Vol. 23, no. 3. — Pp. 1018–1023. <http://link.aip.org/link/?JVB/23/1018/1>.
271. Godwin P., Kenny S., Smith R. The bonding sites and structure of C<sub>60</sub> on the Si(100) surface // *Surface Science*. — 2003. — Vol. 529, no. 1–2. — Pp. 237 – 246. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602803000748>.
272. Godwin P., Kenny S., Smith R., Belbruno J. The structure of C<sub>60</sub> and endohedral C<sub>60</sub> on the Si(100) surface // *Surface Science*. — 2001. — Vol. 490, no. 3. — Pp. 409 – 414. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602801013656>.
273. Hobbs C., Kantorovich L. Adsorption of C<sub>60</sub> on the Si(001) surface calculated within the generalized gradient approximation // *Nanotechnology*. — 2004. — dec. — Vol. 15. — Pp. S1–S4.
274. Hobbs C., Kantorovich L., Gale J. D. An ab initio study of C<sub>60</sub> adsorption on the Si(001) surface // *Surface Science*. — 2005. — Vol. 591, no. 1–3. — Pp. 45 – 55. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602805006692>.
275. Lee J. Y., Kang M. H. Structure and bonding nature of C<sub>60</sub>/Si(100)-c(4×4): Density-functional theory calculations // *Phys. Rev. B*. — 2007. — Mar. — Vol. 75. — P. 125305. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.125305>.
276. Sakurai M., Tada H., Saiki K., Koma A. Van der waals epitaxial growth of C<sub>60</sub> film on a cleaved face of MoS<sub>2</sub> // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1991. — Vol. 30, no. Part 2, No. 11A. — Pp. L1892–L1894.
277. Schwarz U. D., Allers W., Gensterblum G., Pireaux J.-J., Wiesendanger R. Growth of C<sub>60</sub> thin films on GeS(001) studied by scanning force microscopy // *Phys. Rev. B*. — 1995. — Aug. — Vol. 52. — Pp. 5967–5976. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.5967>.
278. Dura J. A., Pippenger P. M., Halas N. J., Xiong X. Z., Chow P. C., Moss S. C. Epitaxial integration of single crystal C<sub>60</sub> // *Applied Physics Letters*. — 1993. — Vol. 63, no. 25. — Pp. 3443–3445. <https://doi.org/10.1063/1.110114>.

279. Krakow W., Rivera N. M., Roy R. A., Ruoff R. S., Cuomo J. J. The growth of crystalline vapor deposited carbon-60 thin films // *Applied Physics A*. — 1993. — Mar. — Vol. 56, no. 3. — Pp. 185–192. <https://doi.org/10.1007/BF00539472>.
280. Fischer J. E., Werwa E., Heiney P. A. Pseudo-epitaxial C<sub>60</sub> films prepared by a hot-wall method // *Applied Physics A*. — 1993. — Mar. — Vol. 56, no. 3. — Pp. 193–196. <https://doi.org/10.1007/BF00539473>.
281. Tanigaki K., Kuroshima S., Fujita J., Ebbesen T. W. Crystal growth of C<sub>60</sub> thin films on layered substrates // *Applied Physics Letters*. — 1993. — Vol. 63, no. 17. — Pp. 2351–2353. <https://doi.org/10.1063/1.110523>.
282. Stifter D., Sitter H. Hot wall epitaxy of C<sub>60</sub> thin films on mica // *Applied Physics Letters*. — 1995. — Vol. 66, no. 6. — Pp. 679–681. <https://doi.org/10.1063/1.114097>.
283. Tanigaki K., Kuroshima S., Ebbesen T. W. Crystal growth and structure of fullerene thin films // *Thin Solid Films*. — 1995. — Vol. 257, no. 2. — Pp. 154 – 165. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609094057028>.
284. Hebard A., Zhou O., Zhong Q., Fleming R., Haddon R. C<sub>60</sub> films on surface-treated silicon: recipes for amorphous and crystalline growth // *Thin Solid Films*. — 1995. — Vol. 257, no. 2. — Pp. 147 – 153. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004060909405701X>.
285. Yao J.-h., Zou Y.-j., Zhang X.-w., Chen G.-h. The (111) oriented growth of C<sub>60</sub> films on GaAs (100) substrates // *Thin Solid Films*. — 1997. — Vol. 305, no. 1-2. — Pp. 22–25.
286. Luthi R., Meyer E., Haefke H., Howald L., Gutmannsbauer W., Guntherodt H. J. Sled-type motion on the nanometer scale: Determination of dissipation and cohesive energies of C<sub>60</sub> // *Science*. — 1994. — Vol. 266, no. 5193. — Pp. 1979–1981. <http://science.sciencemag.org/content/266/5193/1979>.
287. Luthi R., Haefke H., Meyer E., Howald L., Lang H. P., Gerth G., Guntherodt H. J. Frictional and atomic-scale study of C<sub>60</sub> thin films by scanning force microscopy // *Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter*. — 1994. — Mar. — Vol. 95, no. 1. — Pp. 1–3. <https://doi.org/10.1007/BF01316835>.

288. *Altman E. I., Colton R. J.* Nucleation, growth, and structure of fullerene films on Au(111) // *Surface science*. — 1992. — Vol. 279, no. 1-2. — Pp. 49–67.
289. *Altman E. I., Colton R. J.* Determination of the orientation of  $C_{60}$  adsorbed on Au(111) and Ag(111) // *Physical Review B*. — 1993. — Vol. 48, no. 24. — P. 18244.
290. *Altman E. I., Colton R. J.* The interaction of  $C_{60}$  with noble metal surfaces // *Surface science*. — 1993. — Vol. 295, no. 1-2. — Pp. 13–33.
291. *Sakurai T., Wang X., Hashizume T., Yurov V., Shinohara H., Pickering H.* Adsorption of fullerenes on Cu(111) and Ag(111) surfaces // *Applied surface science*. — 1995. — Vol. 87. — Pp. 405–413.
292. *Schull G., Berndt R.* Orientationally ordered ( $7\times 7$ ) superstructure of  $C_{60}$  on Au(111) // *Physical review letters*. — 2007. — Vol. 99, no. 22. — P. 226105.
293. *Tzeng C.-T., Lo W.-S., Yuh J.-Y., Chu R.-Y., Tsuei K.-D.* Photoemission, near-edge x-ray-absorption spectroscopy, and low-energy electron-diffraction study of  $C_{60}$  on Au(111) surfaces // *Physical Review B*. — 2000. — Vol. 61, no. 3. — P. 2263.
294. *Fartash A.* Growth and interfacial evolution of oriented  $C_{60}$  overlayers on Au(111) // *Applied physics letters*. — 1995. — Vol. 67, no. 26. — Pp. 3901–3903.
295. Elucidating the dynamical equilibrium of  $C_{60}$  molecules on Ag(111) / K. Pussi, H. I. Li, H. Shin, L. N. Serkovic Loli, A. K. Shukla, J. Ledieu, V. Fournée, L. L. Wang, S. Y. Su et al. // *Phys. Rev. B*. — 2012. — Nov. — Vol. 86. — P. 205406. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.205406>.
296. *David W. I., Ibberson R. M., Matthewman J. C., Prassides K., Dennis T. J. S., Hare J. P., Kroto H. W., Taylor R., Walton D. R.* Crystal structure and bonding of ordered  $C_{60}$  // *Nature*. — 1991. — Vol. 353, no. 6340. — P. 147.
297. *Ohno T. R., Chen Y., Harvey S. E., Kröll G. H., Weaver J. H., Hauffler R. E., Smalley R. E.*  $C_{60}$  bonding and energy-level alignment on metal

- and semiconductor surfaces // *Phys. Rev. B.* — 1991. — Dec. — Vol. 44. — Pp. 13747–13755. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.44.13747>.
298. *Sadowski J. T., Nagao T., Yaginuma S., Fujikawa Y., Al-Mahboob A., Nakajima K., Sakurai T., Thayer G. E., Tromp R. M.* Thin bismuth film as a template for pentacene growth // *Applied Physics Letters.* — 2005. — Vol. 86, no. 7. — P. 073109. <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1865350>.
299. *Thayer G. E., Sadowski J. T., Meyer zu Heringdorf F., Sakurai T., Tromp R. M.* Role of surface electronic structure in thin film molecular ordering // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Dec. — Vol. 95. — P. 256106. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.256106>.
300. *Oreshkin A., Bakhtizin R. Z., Sadowski J., Fujikawa Y., Sakurai T.* Formation of highly crystalline C<sub>60</sub> molecular films on a Bi(0001)/Si(111) surface // *JETP Letters (Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики).* — 2007 (2007). — Vol. 86 (86), no. 8 (7–8). — Pp. 522–525 (594–597).
301. *Bakhtizin R., Oreshkin A., Sadowski J., Fujikawa Y., Sakurai T.* Low-dimensional nanostructures and fullerene films on semiconductor surface (Низкоразмерные наноструктуры и пленки фуллеренов на поверхности полупроводников) // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics (Известия Российской академии наук. Серия физическая).* — 2009 (2009). — Vol. 73 (73), no. 1 (1). — Pp. 32–35 (36–39).
302. *Oreshkin A., Bakhtizin R., Sadowski J., Sakurai T.* Epitaxial growth of C<sub>60</sub> thin films on the Bi(0001)/Si(111) surface (Эпитаксиальный рост тонких пленок молекул фуллерена C<sub>60</sub> на поверхности Bi(0001)/Si(111)) // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics (Известия Российской академии наук. Серия физическая).* — 2009 (2009). — Vol. 73 (73), no. 7. — Pp. 883–885 (937–939).
303. *Al-Mahboob A., Sadowski J., Nishihara T., Fujikawa Y., Xue Q., Nakajima K., Sakurai T.* Epitaxial structures of self-organized, standing-up pentacene thin films studied by LEEM and STM // *Surface Science.* — 2007. — Vol. 601, no. 5. — Pp. 1304 – 1310. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602806013525>.



304. *Savinov S., Oreshkin A., Mantsevich V., Maslova N., Oreshkin S.* Controllable growth of C<sub>60</sub> thin films on Bi(0001)/Si(111) surface // Proceedings of 15-th International Symp: "Nanostructures: Physics and Technology / Academic University Publishing Saint-Petersburg. — 2007. — P. 104.
305. *Орешкин А., Sadowski J., Fujikawa Y., Бахмузин Р., Sakurai T.* Управляемый рост пленок фуллерена C<sub>60</sub> на поверхности Bi(0001)/Si(111)-7×7 // Российская конференция по физике полупроводников, тезисы докладов, Полупроводники-2007 / Екатеринбург. — 2007. — P. 112.
306. *Meng R. L., Ramirez D., Jiang X., Chow P. C., Diaz C., Matsuishi K., Moss S. C., Hor P. H., Chu C. W.* Growth of large, defect free pure C<sub>60</sub> single crystals // *Applied Physics Letters*. — 1991. — Vol. 59, no. 26. — Pp. 3402–3403. <https://doi.org/10.1063/1.105688>.
307. *Hoshino A., Isoda S., Kurata H., Kobayashi T.* Scanning tunneling microscope contrast of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-dianhydride on graphite and its application to the study of epitaxy // *Journal of Applied Physics*. — 1994. — Vol. 76, no. 7. — Pp. 4113–4120. <https://doi.org/10.1063/1.357361>.
308. *Rosei F., Schunack M., Naitoh Y., Jiang P., Gourdon A., Laegsgaard E., Stensgaard I., Joachim C., Besenbacher F.* Properties of large organic molecules on metal surfaces // *Progress in Surface Science*. — 2003. — Vol. 71, no. 5. — Pp. 95 – 146. — Proceedings of the IXth Symposium on Surface Physics, Trest Castle 2002. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079681603000042>.
309. *Zu Heringdorf F.-J. M., Reuter M., Tromp R.* Growth dynamics of pentacene thin films // *Nature*. — 2001. — Vol. 412, no. 6846. — P. 517.
310. *Barth J. V., Costantini G., Kern K.* Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces // *Nature*. — 2005. — Vol. 437. — Pp. 671–679. <http://dx.doi.org/10.1038/nature04166>.
311. *Ruiz R., Nickel B., Koch N., Feldman L. C., Haglund R. F., Kahn A., Scoles G.* Pentacene ultrathin film formation on reduced and oxidized Si surfaces // *Phys. Rev. B*. — 2003. — Mar. — Vol. 67. — P. 125406. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.125406>.

312. Haddon R. C., Perel A. S., Morris R. C., Palstra T. T. M., Hebard A. F., Fleming R. M. C<sub>60</sub> thin film transistors // *Applied Physics Letters*. — 1995. — Vol. 67, no. 1. — Pp. 121–123. <https://doi.org/10.1063/1.115503>.
313. Matsushima T., Yahiro M., Adachi C. Estimation of electron traps in carbon-60 field-effect transistors by a thermally stimulated current technique // *Applied Physics Letters*. — 2007. — Vol. 91, no. 10. — P. 103505. <https://doi.org/10.1063/1.2779240>.
314. Lin Y., Cai W., Shao X. Fullerenes connected nanotubes: An approach to build multidimensional carbon nanocomposites // *Chemical Physics*. — 2006. — Vol. 331, no. 1. — Pp. 85 – 91. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010406005404>.
315. Hawkins J. M., Meyer A., Lewis T. A., Loren S., Hollander F. J. Crystal structure of osmylated C<sub>60</sub>: Confirmation of the soccer ball framework // *Science*. — 1991. — Vol. 252, no. 5003. — Pp. 312–313. <http://science.sciencemag.org/content/252/5003/312>.
316. Conducting films of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> by alkali-metal doping / R. Haddon, A. Hebard, M. Rosseinsky, D. Murphy, S. Duclos, K. Lyons, B. Miller, J. Rosamilia, R. Fleming et al. // *Nature*. — 1991. — Vol. 350, no. 6316. — P. 320.
317. Superconductivity at 28 K in Rb<sub>x</sub>C<sub>60</sub> / M. Rosseinsky, A. Ramirez, S. Glarum, D. Murphy, R. Haddon, A. Hebard, T. Palstra, A. Kortan, S. Zahurak, A. Makhija // *Physical review letters*. — 1991. — Vol. 66, no. 21. — P. 2830.
318. Zhang Q.-M., Yi J.-Y., Bernholc J. Structure and dynamics of solid C<sub>60</sub> // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — May. — Vol. 66. — Pp. 2633–2636. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.66.2633>.
319. Strobel P., Riedel M., Ristein J., Ley L., Boltalina O. Surface transfer doping of diamond by fullerene // *Diamond and Related Materials*. — 2005. — Vol. 14, no. 3. — Pp. 451 – 458. — Proceedings of Diamond 2004, the 15th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963504004649>.

320. Fujikawa Y., Sadowski J., Kelly K., Nakayama K., Nagao T., Sakurai T. Fluorine etching on the Si(111)-7×7 surfaces using fluorinated fullerene // *Surface Science*. — 2000. — Vol. 521, no. 1–2. — Pp. 43 – 4. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602802022781>.
321. Sadowski J., Fujikawa Y., Kelly K., Nakayama K., Sakurai T., Mickelson E., Hauge R., Margrave J. Fluorinated fullerene thin films grown on the Si(111)-(7×7) surfaces—STM and HREELS investigations // *Journal of Crystal Growth*. — 2001. — Vol. 229, no. 1. — Pp. 580 – 585. — 1st Asian Conf. on Crystal Growth and Crystal Technology. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024801012325>.
322. Boltalina O. V., Markov V. Y., Taylor R., Waugh M. P. Preparation and characterisation of C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> // *Chem. Commun.* — 1996. — Pp. 2549–2550. <http://dx.doi.org/10.1039/CC9960002549>.
323. Neretin I. S., Lyssenko K. A., Antipin M. Y., Slovokhotov Y. L., Boltalina O. V., Troshin P. A., Lukonin A. Y., Sidorov L. N., Taylor R. C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>, a flattened fullerene: Alias a hexa-substituted benzene // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2000. — Vol. 39. — Pp. 3273–3277.
324. Boltalina O. V. Fluorination of fullerenes and their derivatives // *Journal of Fluorine Chemistry*. — 2000. — Vol. 101, no. 2. — Pp. 273 – 278. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022113999001700>.
325. Bakhtizin R., Oreshkin A., Murugan P., Kumar V., Sadowski J., Fujikawa Y., Kawazoe Y., Sakurai T. Adsorption and electronic structure of single C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> molecule on Si(111)-(7×7) surface // *Chemical Physics Letters*. — 2009. — Vol. 482, no. 4. — Pp. 307 – 311. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261409012639>.
326. Oreshkin A., Bakhtizin R., Kumar V., Murugan P., Sadowski J., Fujikawa Y., Kawazoe Y., Sakurai T. STM study on the interactions of individual C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> molecules with the Si(111)-7×7 surface // 9-th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters / St. Petersburg. — 2009. — P. 16.
327. Oreshkin A., Bakhtizin R., Kumar V., Murugan P., Sadowski J., Fujikawa Y., Kawazoe Y., Sakurai T. Adsorption and electronic structure of

- single C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> molecule on Si(111)-7×7 surface // Proceedings of 17-th International Symp: "Nanostructures: Physics and Technology / Academic University Publishing Saint-Petersburg. — 2009. — P. 184.
328. *Blöchl P. E.* Projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Dec. — Vol. 50. — Pp. 17953–17979. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
329. *Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D. J., Fiolhais C.* Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // *Phys. Rev. B.* — 1992. — Sep. — Vol. 46. — Pp. 6671–6687. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.6671>.
330. *Monkhorst H. J., Pack J. D.* Special points for brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* — 1976. — Jun. — Vol. 13. — Pp. 5188–5192. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
331. *Бахтизин Р., Орешкин А., Муруган П., Кумар В., Садовский Ю., Фуджикава Я., Кавазое Ё., Сакурай Т.* Атомно-масштабные исследования и компьютерная диагностика наноструктур на основе молекул фторированных фуллеренов // Proceedings of 14-th International Workshop Nanophysics and Nanoelectronics / Нижний Новгород. — 2010. — Pp. 22–23.
332. *Bakhtizin R. Z., Oreshkin A. I., Mantsevich V. N., Oreshkin S. I., Savinov S. V.* Scanning tunneling microscopy of fluorinated fullerene molecules on silicon surfaces (Сканирующая туннельная микроскопия молекул фторированных фуллеренов на поверхности кремния) // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics (Известия Российской академии наук. Серия физическая)*. — 2014. — Vol. 78 (78), no. 1 (1). — Pp. 34–38 (54).
333. *Бахтизин Р. З., Орешкин А. И., Орешкин С. И.* Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия фторированных фуллеренов на поверхности кремния // Материалы научной конференции физика твердого тела, посвященной 20-летию евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева /

- Физико-техническое общество республики Казахстан Астана. — 2016. — Pp. 173–174.
334. *Bakhtizin R., Oreshkin A.* Nanotechnology in Environmental Science, издательство Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA (Weinheim, Germany). — C.O.S. Printers Pte Ltd. Singapore, 2018. — P. 19–37.
335. *Swartzentruber B. S., Mo Y., Webb M. B., Lagally M. G.* Scanning tunneling microscopy studies of structural disorder and steps on Si surfaces // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films.* — 1989. — Vol. 7, no. 4. — Pp. 2901–2905. <https://doi.org/10.1116/1.576167>.
336. *Oreshkin A., Bakhtizin R., Murugan P., Kumar V., Fukui N., Hashizume T., Sakurai T.* Initial stage of the adsorption of fluorofullerene molecules on Si surface // *JETP letters (Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики).* — 2010 (2010). — Vol. 92 (92), no. 7 (7). — Pp. 449–452 (495–498).
337. *Hamers R. J., Tromp R. M., Demuth J. E.* Scanning tunneling microscopy of Si(001) // *Phys. Rev. B.* — 1986. — Oct. — Vol. 34. — Pp. 5343–5357. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.5343>.
338. *Oreshkin A. I., Bakhtizin R. Z., Kumar V., Murugan P., Sadowski J. T., Hashizume T., N F., Sakurai T.* Site-specific adsorption of fluorofullerene molecules on single crystalline Si surfaces // *Proceedings of 18-th International Symp: "Nanostructures: Physics and Technology / Academic University Publishing Saint-Petersburg.* — 2010. — P. 139.
339. *Bakhtizin R., Oreshkin A., Muzychenko D., Oreshkin S., Yakovlev V.* Studying the adsorption of fluorofullerene molecules on the surfaces of solids at the atomic scale (Атомно-масштабные исследования адсорбции молекул фторфуллеренов на поверхности твердых тел) // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques (Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования).* — 2019 (2019). — Vol. 13, no. 1 (1). — Pp. 14–22 (28–37).
340. *Oreshkin A. I., Murugan P., Kumar V., Bakhtizin R. Z., Hashizume T., Fukui N., Sakurai T., Sadowski J. T.* Site-specific adsorption of fluoro-

- fullerene molecules on Si surfaces // Proceedings of Nanoscale VIII / Switzerland, Basel. — 2010. — Pp. 55–56.
341. *Hamers R. J., Avouris P., Bozso F.* Imaging chemical-bond formation with the scanning tunneling microscope:  $\text{NH}_3$  dissociation on Si(001) // *Phys. Rev. Lett.* — 1987. — Nov. — Vol. 59. — Pp. 2071–2074. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.59.2071>.
342. *Wiesendanger R.* Scanning probe microscopy and spectroscopy. — Cambridge: Cambridge University Press, 1994. — 637 pp.
343. *Mikoushkin V., Shnitov V., Bryzgalov V., Gordeev Y., Boltalina O., Gol'dt I., Molodtsov S., Vyalikh D.* Valence band electronic structure of  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  and  $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$  studied by photoelectron spectroscopy // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* — 2008. — Vol. 168, no. 1. — Pp. 25 – 28. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204808000972>.
344. *Bakhtizin R. Z., Murugan P., Fukui N., Hashizume T., Oreshkin A. I., Kumar V., Sakurai T.* Adsorption of  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  molecules on Si(100)- $2\times 1$  surface // Proceedings of 11-th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures / Saint-Petersburg. — 2011. — P. 244.
345. *Shimizu T. K., Jung J., Otani T., Han Y.-K., Kawai M., Kim Y.* Two-dimensional superstructure formation of fluorinated fullerene on Au(111): A scanning tunneling microscopy study // *ACS Nano.* — 2012. — Vol. 6, no. 3. — Pp. 2679–2685. — PMID: 22329735. <https://doi.org/10.1021/nm300064x>.
346. STM study of  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  high dipole moment molecules on Au(111) / K. Bairagi, A. Bellec, R. Chumakov, K. Menshikov, J. Lagoute, C. Chacon, Y. Girard, S. Rousset, V. Repain et al. // *Surface Science.* — 2015. — Vol. 641. — Pp. 248–251.
347. *Lebedev A., Sukhanov L., Brzhezinskaya M., Men'shikov K., Svechnikov N. Y., Chumakov R., Stankevich V.* Experimentally observed orientation of  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  molecules on the nickel single crystal (100) surface // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* — 2012. — Vol. 6, no. 5. — Pp. 833–839.

348. *Andryushechkin B., Cherkez V., Pavlova T., Zhidomirov G., Eltsov K.* Structural transformations of Cu(110) surface induced by adsorption of molecular chlorine // *Surface Science*. — 2013. — Vol. 608. — Pp. 135 – 145.
349. *Andryushechkin B., Eltsov K.* Local structure of a copper surface chlorinated at a low temperature // *Surface Science*. — 1992. — Vol. 265, no. 1. — Pp. L245 – L247.
350. *Andryushechkin B., Eltsov K., Shevlyuga V., Yurov V.* Direct STM observation of surface modification and growth of AgCl islands on Ag(111) upon chlorination at room temperature // *Surface Science*. — 1999. — Vol. 431, no. 1. — Pp. 96 – 108.
351. *Cherkez V. V., Zheltov V. V., Didiot C., Kierren B., Fagot-Revurat Y., Malterre D., Andryushechkin B. V., Zhidomirov G. M., Eltsov K. N.* Self-ordered nanoporous lattice formed by chlorine atoms on Au(111) // *Phys. Rev. B*. — 2016. — Jan. — Vol. 93. — P. 045432. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.045432>.
352. *Orts J., Gómez R., Feliu J., Aldaz A., Clavilier J.* Nature of Br adlayers on Pt (111) single-crystal surfaces. voltammetric, charge displacement, and ex situ STM experiments // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1996. — Vol. 100, no. 6. — Pp. 2334–2344.
353. *Orts J., Gómez R., Feliu J., Aldaz A., Clavilier J.* Voltammetry, charge displacement experiments, and scanning tunneling microscopy of the Pt (100)- Br system // *Langmuir*. — 1997. — Vol. 13, no. 11. — Pp. 3016–3023.
354. *Bertel E., Netzer F.* Adsorption of bromine on the reconstructed Au (100) surface: LEED, thermal desorption and work function measurements // *Surface Science*. — 1980. — Vol. 97, no. 2-3. — Pp. 409–424.
355. *Andryushechkin B., Cherkez V., Shevlyuga V., Eltsov K.* Structural transformations on Cu(110) under molecular iodine action // *Physics of Wave Phenomena*. — 2010. — Vol. 18, no. 3. — Pp. 172–184.
356. *Andryushechkin B., Eltsov K., Shevlyuga V., Bardi U., Cortigiani B.* Structural transitions of chemisorbed iodine on Cu(100) // *Surface science*. — 2002. — Vol. 497, no. 1-3. — Pp. 59–69.

357. Oreshkin S., Muzychenko D., Oreshkin A., Panov V., Yakovlev V., Bakhtizin R. Study of the initial stage of fluorinated C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> fullerene adsorption on the Cu(001) surface (Исследование начальной стадии адсорбции фторированных фуллеренов C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> на поверхности Cu(001)) // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques (Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования)*. — 2018 (2018). — Vol. 12, no. 5 (9). — Pp. 866–871 (36–42).
358. Horcas I., Fernández R., Gomez-Rodriguez J., Colchero J., Gómez-Herrero J., Baro A. WSxM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology // *Review of scientific instruments*. — 2007. — Vol. 78, no. 1. — P. 013705.
359. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // *Physical Review B*. — 1993. — Vol. 47, no. 1. — P. 558.
360. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Physical review B*. — 1996. — Vol. 54, no. 16. — P. 11169.
361. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Physical Review B*. — 1999. — Vol. 59, no. 3. — P. 1758.
362. Oreshkin A. I., Muzychenko D. A., Oreshkin S. I., Yakovlev V. A., Murugan P., Chandrasekaran S. S., Kumar V., Bakhtizin R. Z. Real-time decay of fluorinated fullerene molecules on Cu(001) surface controlled by initial coverage // *Nano Research*. — 2018. — Vol. 11, no. 4. — Pp. 2069–2082.
363. Лавров А. Д., Орешкин А. И., Бахтизин Р. З., Музыченко Д. А., Орешкин С. И. Исследование механизма адсорбции фторированных фуллеренов C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> на поверхности Cu(001) методом сверхвысоковакуумной сканирующей туннельной микроскопии // Сборник тезисов докладов III Всероссийской молодежной конференции по микро- и нанoeлектронике / Башкирский государственный университет Уфа Россия. — 2015. — Pp. 150–151.



364. *Abel M., Dmitriev A., Fasel R., Lin N., Barth J. V., Kern K.* Scanning tunneling microscopy and x-ray photoelectron diffraction investigation of C<sub>60</sub> films on Cu(100) // *Physical Review B*. — 2003. — Vol. 67, no. 24. — P. 245407.
365. *Daughton D., Gupta J.* Orientation dependence of charge transfer for C<sub>60</sub> on Cu(100) // *Applied Physics Letters*. — 2011. — Vol. 98, no. 13. — P. 71.
366. *Музыченко Д., Орешкин А., Орешкин С., Яковлев В., Мурган Р., Chandrasekaran S., Kumar V., Бахтизин Р.* Распад фторированных фуллеренов C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> на поверхности Cu(001) в реальном времени // Труды XXI международного симпозиума Нанопизика и Наноэлектроника / место издания Институт физики микроструктур РАН Нижний Новгород. — 2017. — Рр. 312–314.
367. *Орешкин А., Музыкаченко Д., Орешкин С., Панов В., Бахтизин Р., Петухов М.* Контролируемый источник атомов фтора на основе молекул фторфуллеренов // Труды XXIII международного симпозиума Нанопизика и Наноэлектроника / место издания Институт физики микроструктур РАН Нижний Новгород. — 2019. — Рр. 382–383.
368. *Migani A., Illas F.* A systematic study of the structure and bonding of halogens on low-index transition metal surfaces // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2006. — Vol. 110, no. 24. — Рр. 11894–11906.
369. *Tersoff J., Hamann D.* Theory and application for the scanning tunneling microscope // *Physical review letters*. — 1983. — Vol. 50, no. 25. — P. 1998.
370. *Kokalj A.* Electrostatic model for treating long-range lateral interactions between polar molecules adsorbed on metal surfaces // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 84, no. 4. — P. 045418.
371. *Li W.-X., Stampfl C., Scheffler M.* Oxygen adsorption on Ag(111): A density-functional theory investigation // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 65, no. 7. — P. 075407.
372. *Oreshkin A. I., Muzychenko D. A., Oreshkin S. I., Panov V. I., Bakhtizin R. Z., Petukhov M. N.* Fluorinated fullerene molecule on

- Cu(001) surface as a controllable source of fluorine atoms // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2018. — Vol. 122, no. 42. — Pp. 24454–24458.
373. Seah M. Post-1989 calibration energies for X-ray photoelectron spectrometers and the 1990 Josephson constant // *Surface and Interface Analysis*. — 1989. — Vol. 14, no. 8. — Pp. 488–488.
374. Andryushechkin B., Pavlova T., Eltsov K. Adsorption of halogens on metal surfaces // *Surface Science Reports*. — 2018. — Vol. 73, no. 3. — Pp. 83–115.
375. Hermse C., van Bavel A., Koper M., Lukkien J., van Santen R., Jansen A. Bridge-bonded adsorbates on fcc (100) and fcc (111) surfaces: A kinetic Monte Carlo study // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 73, no. 19. — P. 195422.
376. Dou W.-d., Zhang H.-j. Structure of reconstructed Cu(100) surface induced by dissociative adsorption of gaseous oxygen // *Chinese Journal of Chemical Physics*. — 2010. — Vol. 23, no. 1. — P. 18.
377. Wuttig M., Franchy R., Ibach H. Oxygen on Cu(100)—a case of an adsorbate induced reconstruction // *Surface Science*. — 1989. — Vol. 213, no. 1. — Pp. 103–136.
378. Stolbov S., Rahman T. S. Role of long range interaction in oxygen superstructure formation on Cu(001) and Ni(001) // *Physical review letters*. — 2002. — Vol. 89, no. 11. — P. 116101.
379. Fujita T., Okawa Y., Matsumoto Y., Tanaka K.-i. Phase boundaries of nanometer scale c(2×2)-O domains on the Cu(100) surface // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 54, no. 3. — P. 2167.
380. The structure of oxygen on Cu(100) at low and high coverages / M. Kittel, M. Polcik, R. Terborg, J.-T. Hoeft, P. Baumgärtel, A. Bradshaw, R. Toomes, J.-H. Kang, D. Woodruff et al. // *Surface science*. — 2001. — Vol. 470, no. 3. — Pp. 311–324.
381. Van Veenendaal M., Sawatzky G. Intersite interactions in Cu l-edge XPS, XAS, and XES of doped and undoped Cu compounds // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 49, no. 5. — P. 3473.

382. *Van der Laan G., Westra C., Haas C., Sawatzky G.* Satellite structure in photoelectron and Auger spectra of copper dihalides // *Physical Review B.* — 1981. — Vol. 23, no. 9. — P. 4369.
383. *Guzmán-Verrri G. G., Voon L. L. Y.* Electronic structure of silicon-based nanostructures // *Physical Review B.* — 2007. — Vol. 76, no. 7. — P. 075131.
384. *Takeda K., Shiraishi K.* Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite // *Physical Review B.* — 1994. — Vol. 50, no. 20. — P. 14916.
385. *Kane C., Mele E.* Quantum spin hall effect in graphene // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 95. — P. 226801.
386. *Novoselov K., Geim A., Morozov S., Jiang D., Katsnelson M., Grigorieva I., Dubonos S., Firsov A.* Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene // *Nature (London).* — 2005. — Vol. 438. — P. 197.
387. *Zhang Y., Tan Y.-W., Stormer H., Kim P.* Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene // *Nature (London).* — 2005. — Vol. 438. — P. 201.
388. *Liu C.-C., Feng W., , Yao Y.* Quantum Spin Hall effect in silicene and two-dimensional germanium // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Vol. 107. — P. 076802.
389. *Ezawa M.* Valley-polarized metals and quantum anomalous Hall effect in silicene // *Physical review letters.* — 2012. — Vol. 109, no. 5. — P. 055502.
390. *Ezawa M.* Photoinduced topological phase transition and a single Dirac-cone state in silicene // *Physical review letters.* — 2013. — Vol. 110, no. 2. — P. 026603.
391. *Chen L., Liu C.-C., Feng B., He X., Cheng P., Ding Z., Meng S., Yao Y., Wu K.* Evidence for dirac fermions in a honeycomb lattice based on silicon // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Vol. 109. — P. 056804.
392. *Cahangirov S., Topsakal M., Aktürk E., Şahin H., Ciraci S.* Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Jun. — Vol. 102. — P. 236804. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.236804>.

393. *Desjonqueres M.-C., Spanjaard D.* Concepts in surface physics. — Springer Science & Business Media, 2012.
394. *Takagi N., Lin C.-L., Kawahara K., Minamitani E., Tsukahara N., Kawai M., Arafune R.* Silicene on Ag(111): Geometric and electronic structures of a new honeycomb material of Si // *Progress in Surface Science*. — 2015. — Vol. 90, no. 1. — Pp. 1–20.
395. *Lalmi B., Oughaddou H., Enriquez H., Kara A., Vizzini S., Ealet B., Aufray B.* Epitaxial growth of a silicene sheet // *Applied Physics Letters*. — 2010. — Vol. 97, no. 22. — P. 223109. <https://doi.org/10.1063/1.3524215>.
396. Buckled silicene formation on Ir(111) / L. Meng, Y. Wang, L. Zhang, S. Du, R. Wu, L. Li, Y. Zhang, G. Li, H. Zhou et al. // *Nano letters*. — 2013. — Vol. 13, no. 2. — Pp. 685–690.
397. *Fleurence A., Friedlein R., Ozaki T., Kawai H., Wang Y., Yamada-Takamura Y.* Experimental evidence for epitaxial silicene on diboride thin films // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Jun. — Vol. 108. — P. 245501. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.245501>.
398. *Lin C.-L., Arafune R., Kawahara K., Tsukahara N., Minamitani E., Kim Y., Takagi N., Kawai M.* Structure of silicene grown on Ag(111) // *Applied Physics Express*. — 2012. — Vol. 5, no. 4. — P. 045802.
399. *Feng B., Ding Z., Meng S., Yao Y., He X., Cheng P., Chen L., Wu K.* Evidence of silicene in honeycomb structures of silicon on Ag(111) // *Nano letters*. — 2012. — Vol. 12, no. 7. — Pp. 3507–3511.
400. *Enriquez H., Vizzini S., Kara A., Lalmi B., , Oughaddou H.* Silicene structures on silver surfaces // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2012. — Vol. 24. — P. 314211.
401. *Arafune R., Lin C.-L., Kawahara K., Tsukahara N., Minamitani E., Kim Y., Takagi N., Kawai M.* Structural transition of silicene on Ag(111) // *Surface Science*. — 2013. — Vol. 608. — Pp. 297–300.
402. *Lin C.-L., Arafune R., Kawahara K., Kanno M., Tsukahara N., Minamitani E., Kim Y., Kawai M., N. T.* Substrate-induced symmetry breaking in silicene // *Phys. Rev. Lett.* — 2013. — Vol. 110. — P. 076801.

403. Presence of gapped silicene-derived band in the prototypical ( $3 \times 3$ ) silicene phase on silver (111) surfaces / J. Avila, P. De Padova, S. Cho, I. Colambo, S. Lorcy, C. Quaresima, P. Vogt, A. Resta, G. Le Lay, M. Asensio // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2013. — Vol. 25, no. 26. — P. 262001.
404. Arafune R., Lin C.-L., Nagao R., Kawai M., Takagi N. Comment on “Evidence for Dirac fermions in a honeycomb lattice based on silicon” // *Physical review letters*. — 2013. — Vol. 110, no. 22. — P. 229701.
405. Shirai T., Shirasawa T., Hirahara T., Fukui N., Takahashi T., Hasegawa S. Structure determination of multilayer silicene grown on Ag(111) films by electron diffraction: Evidence for Ag segregation at the surface // *Physical Review B*. — 2014. — Vol. 89, no. 24. — P. 241403.
406. Evidence of Dirac fermions in multilayer silicene / P. De Padova, P. Vogt, A. Resta, J. Avila, I. Razado-Colambo, C. Quaresima, C. Ottaviani, B. Olivieri, T. Bruhn et al. // *Applied Physics Letters*. — 2013. — Vol. 102, no. 16. — P. 163106.
407. Sofo J. O., Chaudhari A. S., Barber G. D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 75, no. 15. — P. 153401.
408. Control of graphene’s properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane / D. C. Elias, R. R. Nair, T. Mohiuddin, S. Morozov, P. Blake, M. Halsall, A. C. Ferrari, D. Boukhvalov, M. Katsnelson et al. // *Science*. — 2009. — Vol. 323, no. 5914. — Pp. 610–613.
409. Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption / R. Balog, B. Jørgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Lægsgaard, A. Baraldi et al. // *Nature materials*. — 2010. — Vol. 9, no. 4. — P. 315.
410. Balog R., Jørgensen B., Wells J., Lægsgaard E., Hofmann P., Besenbacher F., Hornekær L. Atomic hydrogen adsorbate structures on graphene // *Journal of the American Chemical Society*. — 2009. — Vol. 131, no. 25. — Pp. 8744–8745.
411. Osborn T. H., Farajian A. A., Puyysheva O. V., Aga R. S., Voon L. L. Y. Ab initio simulations of silicene hydrogenation // *Chemical Physics Letters*. — 2011. — Vol. 511, no. 1-3. — Pp. 101–105.

412. Wang J., Li J., Li S.-S., Liu Y. Hydrogen storage by metalized silicene and silicane // *Journal of Applied Physics*. — 2013. — Vol. 114, no. 12. — P. 124309.
413. Trivedi S., Srivastava A., Kurchania R. Silicene and germanene: a first principle study of electronic structure and effect of hydrogenation-passivation // *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. — 2014. — Vol. 11, no. 3. — Pp. 781–788.
414. Resta A., Leoni T., Barth C., Ranguis A., Becker C., Bruhn T., Vogt P., Le Lay G. Atomic structures of silicene layers grown on Ag(111): scanning tunneling microscopy and noncontact atomic force microscopy observations // *Scientific reports*. — 2013. — Vol. 3. — P. 2399.
415. Chiappe D., Grazianetti C., Tallarida G., Fanciulli M., Molle A. Local electronic properties of corrugated silicene phases // *Advanced Materials*. — 2012. — Vol. 24, no. 37. — Pp. 5088–5093.
416. Various atomic structures of monolayer silicene fabricated on Ag(111) / Z.-L. Liu, M.-X. Wang, J.-P. Xu, J.-F. Ge, G. Le Lay, P. Vogt, D. Qian, C.-L. Gao, C. Liu, J.-F. Jia // *New Journal of Physics*. — 2014. — Vol. 16, no. 7. — P. 075006.
417. Zheng F.-b., Zhang C.-w. The electronic and magnetic properties of functionalized silicene: a first-principles study // *Nanoscale research letters*. — 2012. — Vol. 7, no. 1. — P. 422.
418. Oreshkin A., Qiu J., Fu H., Xu Y., Shao T., Li H., Meng S., Chen L., Wu K. Hydrogen adsorption on silicene surface // *Proceedings of 24-th International Symp: "Nanostructures: Physics and Technology / Academic University Publishing Saint-Petersburg*. — 2016. — Pp. 270–271.
419. Орешкин А., Qiu J., Fu H., Xu Y., Shao T., Li H., Meng S., Chen L., Wu K. Модификация поверхностной структуры  $3 \times 3$  силицена, вызванная адсорбцией водорода // *Труды XXI международного симпозиума Нанофизика и Нанoeлектроника / место издания Институт физики микроструктур РАН Нижний Новгород*. — 2017. — Pp. 316–318.

420. Guo Z.-X., Furuya S., Iwata J.-i., Oshiyama A. Absence and presence of Dirac electrons in silicene on substrates // *Physical Review B*. — 2013. — Vol. 87, no. 23. — P. 235435.
421. Qiu J., Fu H., Xu Y., Oreshkin A., Shao T., Li H., Meng S., Chen L., Wu K. Ordered and reversible hydrogenation of silicene // *Physical review letters*. — 2015. — Vol. 114, no. 12. — P. 126101.
422. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // *Acta materialia*. — 2000. — Vol. 48, no. 1. — Pp. 279–306.
423. Johnson W. L. Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology // *MRS bulletin*. — 1999. — Vol. 24, no. 10. — Pp. 42–56.
424. Li J., Wang Z. L., Hufnagel T. Characterization of nanometer-scale defects in metallic glasses by quantitative high-resolution transmission electron microscopy // *Physical review B*. — 2002. — Vol. 65, no. 14. — P. 144201.
425. Ashtekar S., Scott G., Lyding J., Gruebele M. Direct Visualization of Two-State Dynamics on Metallic Glass Surfaces Well Below  $T_g$  // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2010. — Vol. 1, no. 13. — Pp. 1941–1945.
426. Louzguine-Luzgin D. V., Inoue A. Nano-devitrification of glassy alloys // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. — 2005. — Vol. 5, no. 7. — Pp. 999–1014.
427. Rotenberg E., Theis W., Horn K., Gille P. Quasicrystalline valence bands in decagonal AlNiCo // *Nature*. — 2000. — Vol. 406, no. 6796. — P. 602.
428. Syrykh G., Khlopkin M., Zemlyanov M., Ivanov A., Schober H. Partial dynamic structure factors in Ni<sub>62</sub>Nb<sub>38</sub> metallic glass // *Applied Physics A*. — 2002. — Vol. 74, no. 1. — Pp. s951–s953.
429. Xia L., Li W. H., Fang S. S., Wei B. C., Dong Y. D. Binary Ni–Nb bulk metallic glasses // *Journal of Applied Physics*. — 2006. — Vol. 99, no. 2. — P. 026103. <https://doi.org/10.1063/1.2158130>.
430. Louzguine D. V., Inoue A. Devitrification of Ni-based glassy alloys containing noble metals in relation with the supercooled liquid region //

- Journal of non-crystalline solids.* — 2004. — Vol. 337, no. 2. — Pp. 161–165.
431. *Beloborodov I., Lopatin A., Vinokur V., Efetov K.* Granular electronic systems // *Reviews of Modern Physics.* — 2007. — Vol. 79, no. 2. — P. 469.
432. *Feigel'man M. V., Ioselevich A. S.* Variable-range cotunneling and conductivity of a granular metal // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters.* — 2005. — Vol. 81, no. 6. — Pp. 277–283.
433. *Feigel'man M., Ioselevich A., Skvortsov M.* Quantum percolation in granular metals // *Physical review letters.* — 2004. — Vol. 93, no. 13. — P. 136403.
434. *Finkelstein A.* Electron liquid in disordered conductors // *Soviet scientific reviews.* — 1990. — Vol. 14.
435. *Altshuler B. L., Aronov A. G.* Electron–electron interaction in disordered conductors // *Modern Problems in condensed matter sciences.* — Elsevier, 1985. — Vol. 10. — Pp. 1–153.
436. *Altshuler B. L., Aronov A., Khmelnitsky D.* Effects of electron-electron collisions with small energy transfers on quantum localisation // *Journal of Physics C: Solid State Physics.* — 1982. — Vol. 15, no. 36. — P. 7367.
437. *Altshuler B., Khmel'Nitzkii D., Larkin A., Lee P.* Magnetoresistance and Hall effect in a disordered two-dimensional electron gas // *Physical Review B.* — 1980. — Vol. 22, no. 11. — P. 5142.
438. *Wagner C.* Direct methods for the determination of atomic-scale structure of amorphous solids (X-ray, electron, and neutron scattering) // *Journal of Non-Crystalline Solids.* — 1978. — Vol. 31, no. 1-2. — Pp. 1–40.
439. *Cromer D. T.* Compton scattering factors for aspherical free atoms // *The Journal of Chemical Physics.* — 1969. — Vol. 50, no. 11. — Pp. 4857–4859.
440. *Krogh-Moe J.* A method for converting experimental X-ray intensities to an absolute scale // *Acta Crystallographica.* — 1956. — Vol. 9, no. 11. — Pp. 951–953.
441. *Norman N.* The Fourier transform method for normalizing intensities // *Acta Crystallographica.* — 1957. — Vol. 10, no. 5. — Pp. 370–373.



442. *Cromer D. T., Waber J.-T.* International tables for X-ray crystallography. — Kynoch Press: Birmingham, England, 1974.
443. *Waseda Y.* The structure of non-crystalline materials // *Liquids and Amorphous Solids*. — 1980.
444. *Oreshkin A., Maslova N. S., Mantsevich V. N., Oreshkin S., Savinov S. V., Panov V. I., Louzguine-Luzgin D.* Metallic glass electronic structure peculiarities revealed by UHV STM/STS // *JETP letters (Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики)*. — 2011 (2011). — Vol. 94 (94), no. 1 (1). — Pp. 58 (58–62).
445. *Miracle D. B., Laws K., Senkov O. N., Wilks G. B.* Partial coordination numbers in binary metallic glasses // *Metallurgical and Materials Transactions A*. — 2012. — Vol. 43, no. 8. — Pp. 2649–2661.
446. *Miracle D., Louzguine-Luzgin D., Louzguina-Luzgina L., Inoue A.* An assessment of binary metallic glasses: correlations between structure, glass forming ability and stability // *International Materials Reviews*. — 2010. — Vol. 55, no. 4. — Pp. 218–256.
447. *Miracle D. B.* A Physical Model for Metallic Glass Structures: An introduction and Update // *JOM*. — 2012. — Vol. 64, no. 7. — Pp. 846–855.
448. *Gale T., T T.* Smithells Metals Reference Book, 8-th Edition. — Elsevier Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford UK, 2004.
449. *Cantor B., Cahn R., Luborsky F.* Amorphous Metallic Alloys // Butterworths Monographs in Materials. — 1983.
450. *Köster U.* Surface crystallization of metallic glasses // *Materials Science and Engineering*. — 1988. — Vol. 97. — Pp. 233–239.
451. *Oreshkin A., Mantsevich V., Savinov S., Oreshkin S., Panov V., Maslova N., Louzguine-Luzgin D.* Direct visualization of Ni-Nb bulk metallic glasses surface: From initial nucleation to full crystallization // *Applied Physics Letters*. — 2012. — Vol. 101, no. 18. — P. 181601.
452. *Magaud L., Pasturel A., Mallet P., Pons S., Veuillen J.-Y.* Spin-polarized Shockley state at Ni(111) free surface and at Ni-Cu-based structures on

- Cu(111) surface // *EPL (Europhysics Letters)*. — 2004. — Vol. 67, no. 1. — P. 90.
453. Surface electronic structures of ferromagnetic Ni(111) studied by STM and angle-resolved photoemission / Y. Nishimura, M. Kakeya, M. Higashiguchi, A. Kimura, M. Taniguchi, H. Narita, Y. Cui, M. Nakatake, K. Shimada, H. Namatame // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 79, no. 24. — P. 245402.
454. *Braun K.-F., Rieder K.-H.* Ni(111) surface state observed with scanning tunneling microscopy // *Physical Review B*. — 2008. — Vol. 77, no. 24. — P. 245429.
455. *Memmel N.* Monitoring and modifying properties of metal surfaces by electronic surface states // *Surface science reports*. — 1998. — Vol. 32, no. 3-4. — Pp. 91–163.
456. *Braun J., Donath M.* Contest between surface resonances and surface states at 3d ferromagnets // *EPL (Europhysics Letters)*. — 2002. — Vol. 59, no. 4. — P. 592.
457. *Ohwaki T., Wortmann D., Ishida H., Blügel S., Terakura K.* Spin-polarized field emission from Ni(001) and Ni(111) surfaces // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 73, no. 23. — P. 235424.
458. *Lobo-Checa J., Okuda T., Hengsberger M., Patthey L., Greber T., Blaha P., Osterwalder J.* Hidden surface states on pristine and H-passivated Ni(111): Angle-resolved photoemission and density-functional calculations // *Physical Review B*. — 2008. — Vol. 77, no. 7. — P. 075415.
459. *Oreshkin A., Mantsevich V., Savinov S., Oreshkin S., Panov V., Maslova N., Louzguine-Luzgin D.* STM/STS study of Ni-Nb bulk metallic glasses surface // Труды XVII международного симпозиума Нанофизика и Наноэлектроника / место издания Институт физики микроструктур РАН Нижний Новгород. — 2013. — Pp. 229–230.
460. *Mantsevich V., Oreshkin A., Savinov S., Oreshkin S., Panov V., Maslova N., Louzguine-Luzgin D.* STM/STS investigation of Ni-Nb bulk metallic surface in vicinity of phase transition // Proceedings 19-th Internation-

- al vacuum congress/International Conference on Nanoscience and Technology 2013 / Paris, France. — 2013. — P. 49.
461. *Liu X., Chen G., Hou H., Hui X., Yao K., Lu Z., Liu C.* Atomistic mechanism for nanocrystallization of metallic glasses // *Acta Materialia*. — 2008. — Vol. 56, no. 12. — Pp. 2760–2769.
462. *Lichtenstein L., Büchner C., Yang B., Shaikhutdinov S., Heyde M., Sierka M., Włodarczyk R., Sauer J., Freund H.-J.* The atomic structure of a metal-supported vitreous thin silica film // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2012. — Vol. 51, no. 2. — Pp. 404–407.
463. *Suryanarayana C., Inoue A.* Bulk metallic glasses. — CRC press, 2017.
464. *Belosludov R., Oreshkin A., Oreshkin S., Muzychenko D., Kato H., Louzguine-Luzgin D.* The atomic structure of a bulk metallic glass resolved by scanning tunneling microscopy and ab-initio molecular dynamics simulation // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2020. — Vol. 816. — P. 152680.
465. *Debenedetti P. G., Stillinger F. H.* Supercooled liquids and the glass transition // *Nature*. — 2001. — Vol. 410, no. 6825. — P. 259.
466. *Louzguine-Luzgin D.* Vitrification and devitrification processes in metallic glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2014. — Vol. 586. — Pp. S2–S8.
467. *Angell C. A.* Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit // *Journal of non-crystalline solids*. — 1988. — Vol. 102, no. 1-3. — Pp. 205–221.
468. *Greer A. L.* New horizons for glass formation and stability // *Nature materials*. — 2015. — Vol. 14, no. 6. — P. 542.
469. *Inoue A., Kong F., Zhu S., Al-Marzouki F.* Peculiarities and usefulness of multicomponent bulk metallic alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2017. — Vol. 707. — Pp. 12–19.
470. *Pueblo C. E., Sun M., Kelton K. F.* Strength of the repulsive part of the interatomic potential determines fragility in metallic liquids // *Nature Materials*. — 2017. — Vol. 16. — Pp. 792–796.

471. Sun Y., Concustell A., Greer A. L. Thermomechanical processing of metallic glasses: extending the range of the glassy state // *Nature Reviews Materials*. — 2016. — Vol. 1. — P. 16039.
472. Fan Y., Iwashita T., Egami T. Energy landscape-driven non-equilibrium evolution of inherent structure in disordered material // *Nature Communications*. — 2017. — Vol. 8. — P. 15417.
473. Mauro N., Johnson M., Bendert J., Kelton K. Structural evolution in Ni–Nb and Ni–Nb–Ta liquids and glasses — a measure of liquid fragility? // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2013. — Vol. 362. — Pp. 237 – 245.
474. Egami T., Bilinge S. *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*. — Pergamon Press, Elsevier Ltd., Oxford, 2012.
475. Hirata A., Guan P., Fujita T., Hirotsu Y., Inoue A., Yavari A., Sakurai T., Chen M. Direct observation of local atomic order in a metallic glass // *Nature Materials*. — 2011. — Vol. 10. — P. 28.
476. Bürgler D. E., Schmidt C. M., Schaller D. M., Meisinger F., Schaub T. M., Baratoff A., Güntherodt H.-J. Atomic-scale scanning tunneling microscopy of amorphous surfaces // *Phys. Rev. B*. — 1999. — Apr. — Vol. 59. — Pp. 10895–10902. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.10895>.
477. Miracle D. Direct observation of local atomic order in a metallic glass // *Nature Materials*. — 2004. — Vol. 3. — Pp. 697–702.
478. Wiesendanger R., Ringger M., Rosenthaler L., Hidber H., Oelhafen P., Rudin H., Güntherodt H.-J. Application of scanning tunneling microscopy to disordered systems // *Surface Science*. — 1987. — Vol. 181, no. 1. — Pp. 46 – 54. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602887901403>.
479. Liu Y. H., Wang D., Nakajima K., Zhang W., Hirata A., Nishi T., Inoue A., Chen M. W. Characterization of Nanoscale Mechanical Heterogeneity in a Metallic Glass by Dynamic Force Microscopy // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Mar. — Vol. 106. — P. 125504. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.125504>.

480. Wagner H., Bedorf D., Kuchermann S., Schwabe M., Zhang B., Arnold W., Samwer K. Direct observation of local atomic order in a metallic glass // *Nature Materials*. — 2011. — Vol. 10. — Pp. 439–442.
481. Reinker B., Moske M., Samwer K. Kinetic roughening of amorphous  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$  films investigated *in situ* with scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. B*. — 1997. — Oct. — Vol. 56. — Pp. 9887–9893.
482. Pawlak R., Marot L., Sadeghi A., Kawai S., Glatzel T., P. R., Goedecker S., Guntherodt H.-J., Meyer E. Chain-like structure elements in  $\text{Ni}_{40}\text{Ta}_{60}$  metallic glasses observed by scanning tunneling microscopy // *Scientific Reports*. — 2015. — Vol. 5. — P. 13143.
483. Oreshkin A., Mantsevich V., Savinov S., Oreshkin S., Panov V., Yavari A., Miracle D., Louzguine-Luzgin D. In situ visualization of Ni–Nb bulk metallic glasses phase transition // *Acta Materialia*. — 2013. — Vol. 61, no. 14. — Pp. 5216 – 5222.