

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

Горячко Андрій Миколайович

УДК 538.911, 538.915

**СКАНУВАЛЬНА ТУНЕЛЬНА МІКРОСКОПІЯ
СПОНТАННОЇ НАНОСТРУКТУРИЗАЦІЇ
МЕТАЛІЧНИХ ТА НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПОВЕРХОНЬ**

01.04.04 - фізична електроніка

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ, 2019

Дисертація на правах рукопису

Роботу виконано в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор фіз.-мат. наук, академік НАН України
Находкін Микола Григорович,
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка, професор кафедри нанофізики
та наноелектроніки факультету радіофізики,
електроніки та комп'ютерних систем.

Офіційні опоненти: доктор фіз.-мат. наук, академік НАН України
Фірстов Сергій Олексійович,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,
заступник директора з наукової роботи;

доктор фіз.-мат. наук, професор
Романюк Борис Миколайович,
Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
завідувач відділу іонно-променевої інженерії;

доктор фіз.-мат. наук, професор
Карбівський Володимир Леонідович,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова
НАН України, завідувач відділу фізики наноструктур.

Захист відбудеться « 19 » грудня 2019 р. о 14³⁰ на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д.26.159.01 в Інституті фізики НАН України за адресою:

03028, м. Київ, проспект Науки, 46.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту фізики
НАН України.

Автореферат розіслано « 19 » листопада 2019 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради

Чумак О.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Наноструктуровані поверхні є важливою формою організації речовини, що займають проміжну нішу між атомарно гладенькими поверхнями та дисперсіями наночастинок. Вони становлять чималий інтерес для багатьох наукових дисциплін та сучасних технологій. Це пояснюється новими якостями таких поверхонь у порівнянні з ідеальними атомарно гладенькими гранями об'ємних зразків тих же речовин. Поява нових властивостей при переході від ідеально гладенької до наноструктурованої поверхні відбувається внаслідок квантового розмірного ефекту в нанорозмірних неоднорідностях. Він спричиняє зміну електронної структури у приповерхневому шарі зразка, змінюючи електричні, магнітні, емісійні, оптичні властивості тощо. Змінюється і взаємодія результуючої поверхні з електромагнітним випромінюванням та потоками частинок. Виходячи з цього, можна вважати наноструктуровані поверхні предметом вивчення фізичної електроніки. Сфера їхнього практичного застосування може включати перспективні технології наноелектроніки, наноспінтроніки, нанофотоніки та багато інших.

Концептуально, процеси наноструктуризації можна розділити на два класи: вимушені та спонтанні. Вимушена наноструктуризація відбувається внаслідок впливу на поверхню просторово неоднорідних зовнішніх факторів (потоків частинок, електромагнітного випромінювання, механічних впливів). По суті вона є різновидом нанолітографії, а її основним недоліком є необхідність величезних капіталовкладень для створення відповідного нанолітографічного обладнання. На противагу нанолітографії, спонтанна наноструктуризація відбувається внаслідок досягнення мінімуму (часто не глобального, а лише локального) вільної енергії в системі приповерхневий шар зразка + об'єм зразка + зовнішнє середовище (останнім у багатьох випадках є надвисокий вакуум). Актуальність пошуку шляхів спонтанної наноструктуризації різних поверхонь та дослідження одержаних в такий спосіб

нових фізико-хімічних властивостей матеріалів пояснюється низькою ресурсомісткістю (собівартістю) продукування таких поверхонь у порівнянні з нанолітографією. Остання обставина скорочує шлях до практичних застосувань. Важливо зауважити, що йдеться про структурування на масштабах до 10 нм, оскільки саме в неоднорідностях з характерними розмірами в декілька нм можна очікувати проявів квантових розмірних ефектів при кімнатній температурі.

Вивчення поверхонь таких напівпровідників як кремній та германій триває вже не одне десятиліття. Не дивлячись на це, незмінно актуальним залишається їхнє дослідження у наноструктурованому стані та пошук методологій його досягнення. Поверхня Si(001) становить чималий науковий та практичний інтерес через масове застосування в приладах сучасної інтегральної електроніки. Водночас, поверхня Ge(111) розглядається як альтернативна кремнію підкладина, на якій можна створювати наноелектронні прилади з підвищеними робочими частотами або шаруваті структури метал-діелектрик-напівпровідник з високою діелектричною проникністю. Загальновідомо, що для сучасних польових транзисторів, наноструктуризація підкладки Si(001) є небажаною, оскільки погіршує частотні характеристики інтегрального приладу та збільшує енергодисипацію в ньому (внаслідок збільшення імовірності поверхневого розсіяння носіїв заряду). Однак під кутом зору створення фізичних основ технології оптоелектронних приладів на основі кремнію, пошук нових наноструктурованих станів поверхні Si(001) є актуальним. Тут може бути корисною дозволеність випромінювальних переходів у змінній, внаслідок квантового розмірного ефекту, зонній структурі матеріалу. Відтак, можна сподіватись на інтеграцію нано- та фотоелектронних приладів в межах одного кристала. У випадку Ge(111) існує додаткова особливість, що дозволяє розглядати перспективи інтеграції на одній підкладинці традиційних напівпровідникових мікроелектронних компонентів з майбутніми елементами двовимірних наноелектронних схем на основі графену. Йдеться про нерозчинність вуглецю в германії (на противагу розчинності в кремнії), що

робить цю поверхню перспективною для створення атомарно різкого інтерфейсу між графеном та напівпровідником. На користь цього також свідчить узгодження симетрії кристалічних ґраток графену та Ge(111). Структура поверхні германію на атомному рівні може вирішальним чином впливати на фізичні (в першу чергу електронні) властивості інтерфейсу графен/Ge(111). Це доводить високу актуальність дослідження атомної структури Ge(111), зокрема особливостей її реконструкції та/або спонтанної наноструктуризації.

Окрім атомно чистої поверхні Ge(111), актуальними також є дослідження спонтанного формування на цій підкладинці наноструктур сторонніх адсорбатів. Серед них привертає до себе увагу вісмут, який, внаслідок надзвичайно низької ефективної маси носіїв заряду, є модельною системою для вивчення квантових розмірних ефектів, в т.ч. при кімнатній температурі. Актуальність досліджень морфології та електронних властивостей плівкової системи Bi/Ge(111) впливає з прогнозованих локальних модифікацій електронної структури у поверхневих нанорозмірних острівцях та можливістю дослідження відповідного кола фізичних явищ, не вдаючись до складних низькотемпературних експериментів. Приналежність вісмуту до елементів п'ятої групи періодичної системи робить актуальним питання про його можливе застосування як альтернативної фосфору легуючої домішки у напівпровідниках четвертої групи, зокрема у перспективних наноелектронних приладах на базі підкладинки Ge(111).

Вже є аксіомою актуальність досліджень графена та інших двовимірних матеріалів в чистому вигляді. Актуальним є і поєднання графену з тією чи іншою підкладинкою. Згадана вище система графен/Ge(111) належить до класу інтерфейсів графен/напівпровідник з помірною шириною забороненої зони. Такі інтерфейси можуть стати базовими елементами переспективних графенових наноелектронних схем, детекторів інфрачервоного випромінювання, надвисокочастотних пристроїв, тощо.

Іншим актуальним напрямком є створення поверхневих наноструктур з нанотемплатною функціональністю, тобто таких, що утворюють просторову матрицю пасток. Останні можуть захоплювати та іммобілізувати атоми або молекули, створюючи таким чином вторинні наноструктури. Ця обставина привертає увагу до систем із сильною взаємодією графен-підкладка, наприклад, графен/SiC(0001) та графен/Ru(0001), в яких досягається суттєва просторово впорядкована деформація або навіть дефрагментація графенового шару. На утворених геометричних неоднорідностях модифікуються хімічні зв'язки та формуються пастки вторинної наноструктуризації.

Графен (історично перший одержаний двовимірний матеріал) є унікальним ще й тому, що дозволяє неперевну зміну елементного складу – від чистого вуглецю до чистого нітриду бору, зберігаючи двовимірність. При цьому також неперевно змінюються електронні властивості та геометрія наноструктуризації на певній заданій підкладці. Найвиразніше це проявляється саме на сильно взаємодіючих з 2D шаром підкладках, наприклад, в системах типу $2D-(\text{BN})_x\text{C}_y/\text{Ru}(0001)$. Такі поверхневі наноструктури дають унікальну можливість відслідковувати характеристики спонтанної наноструктуризації 2D матеріалу в залежності як від макроскопічно усередненої стехіометрії, так і від просторового масштабу перемішування вуглецю з нітридом бору. Це фактично дає незліченну кількість комбінацій в півці одноатомної товщини. Оскільки графен є надзвичайно хорошим провідником, а нітрид бору – ізолятором, то очевидною є перспектива застосування таких сумішей у наноелектроніці. Варіюючи склад, можна керувати шириною забороненої зони та електричною провідністю. Це дає можливість уявити суто двовимірні (тобто товщиною в один атом) наноелектронні схеми, де в площині 2D матеріалу зустрічаються ділянки графену (провідник), суміші бор-азот-вуглець (напівпровідник) та нітриду бору (ізолятор) необхідних геометричних форм.

Іншим актуальним напрямком є нанотемплатна функціональність вищезгаданих інтерфейсів $2D-(\text{BN})_x\text{C}_y/\text{Ru}(0001)$, а по суті – можливість

створення вторинних наноструктур на їхній основі. Шлях до цього пролягає через використання неоднорідності кристалічної або електронної структури цих інтерфейсів для локально селективної адсорбції атомів або молекул, зокрема з газової фази. Створені у такий спосіб наночастинки або нанокластери зосереджуються безпосередньо над площиною атомарно гладенької підкладки, а отже, є двовимірними масивами нанооб'єктів з характерним розміром порядку періоду темплати. Актуальність досліджень таких об'єктів пов'язана з низкою цінних фізичних та хімічних властивостей, породжених розмірними ефектами. Це, зокрема, дискретність електронної структури та витікаючі з неї нетривіальні оптичні, електричні та магнітні властивості, каталітична спроможність щодо різноманітних хімічних реакцій, біосенситивні властивості щодо тих чи інших складних біологічних молекул, тощо. Оскільки ключовим первинним чинником утворення як нанотемплати, так і вторинної наноструктури, є саме покриття 2D шаром, то актуальними вбачаються порівняльні дослідження взаємодії Ru(0001) з металами та газами в присутності та за відсутності 2D матеріалу на металічній підкладці.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційну роботу виконано на кафедрах нанофізики та наноелектроніки, і фізичної електроніки факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем (до перейменування – радіофізичного) Київського національного університету імені Тараса Шевченка (м. Київ, Україна) в рамках базових тем:

06БФ052-01 “Фундаментальні основи новітніх та ресурсозберігаючих технологій на основі радіофізики та електроніки”, № держреєстрації 0106U006625;

10ДП052-04 “Діагностика структур зниженої розмірності на основі напівпровідникових та магнітних матеріалів”, № держреєстрації 0110U004359;

11БФ052-01 “Фундаментальні основи створення та методи дослідження нанорозмірних структур з керованими параметрами для потреб енергокомплексу”, № держреєстрації 0111U006682;

16БФ052-01 “Електронні, магнітні, мікрохвильові та оптичні властивості мікро- та наноструктур на поверхнях напівпровідників і діелектриків” № держреєстрації 0116U004753;

а також в Бранденбургському технологічному університеті (м. Коттбус, ФРН) та в інституті фізичної хімії університету Юстуса Лібіга (м. Гіссен, ФРН) в рамках міжнародної програми “Nanomesh EU STREP”.

Мета роботи: створення шляхом спонтанної наноструктуризації нових різновидів наноструктур на поверхнях зразків, які можуть бути атомарно чистими підкладками або системами плівка-підкладка, та експериментальна верифікація наявності цих наноструктур методами фізичної електроніки. Відповідно до мети було сформульовано **конкретні завдання:** пошук умов спонтанного виникнення та візуалізація нових наноструктур на атомарно чистих поверхнях та плівкових системах:

- Si(001);
- Ge(111);
- Bi/Ge(111);
- графен(g-C)/Ge(111);
- g-C/SiC(0001);
- (BN)_xC_y/Ru(0001), 0<x<1, y=1-x;
- Au/(BN)_xC_y/Ru(0001);
- Pd/(BN)_xC_y/Ru(0001);
- Au/Ru(0001);
- RuO₂/Ru(0001).

У зв'язку із тим, що ключовим методом візуалізації обрано сканувальну тунельну мікроскопію (СТМ), окремим завданням роботи було вдосконалення експериментальної реалізації та теоретичної інтерпретації даних цієї методики.

Об'єкти досліджень: нанорозмірна реконструкція Si(001)-c(8×8); поверхневі наноструктури на міждомених границях реконструкцій Ge(111)-c(2×8) та Ge(111)-2×2; дво- та тривимірні наноструктури в плівках Bi на

підкладинці Ge(111); двовимірні наноструктури просторово періодичної модифікації моношару графену на підкладинках: Ge(111), SiC(0001), Ru(0001); наноструктури просторово-періодичного вигину моношару двовимірного матеріалу $(\text{BN})_x\text{C}_y$ ($0 < x < 1$, $y = 1 - x$) на підкладинці Ru(0001); вторинні наноструктури Au та Pd на основі нанотемплати $(\text{BN})_x\text{C}_y/\text{Ru}(0001)$, первинні наноструктури просторово-періодичної модуляції висоти поверхні в плівкових зразках Au(111), наноструктури перфораційного типу в плівках RuO_2 на підкладинці Ru(0001).

Предмет дослідження: рушійні сили, що призводять до спонтанної наноструктуризації в системах, перерахованих в основних завданнях роботи, морфологічні параметри одержаних наноструктур та їхня залежність від фізико-хімічних умов, що задають процес спонтанної наноструктуризації.

Методи дослідження: основним експериментальним методом роботи є СТМ, який доповнено атомно-силовою мікроскопією (АСМ), мікроскопією електронів низьких енергій (МЕНЕ), дифракцією повільних електронів (ДПЕ), електронною Оже-спектроскопією (ЕОС) та X-променевою фото-електронною спектро-мікроскопією (ХФЕС).

Наукова новизна одержаних результатів:

1) Розроблено, виготовлено тестовий макет та протестовано оригінальну (надвисоковакуумно сумісну) систему нанопозиціонування для сканувальної зондової мікроскопії, яку названо хрестовиноподібний сканер. Його виготовлення є значно дешевшим, а розміри – найменші серед усіх інших відомих конструкцій.

2) Побудовано нову атомарну модель реконструкції поверхні Si(001)-c(8×8), що є спонтанно наноструктурованою поверхнею. На відміну від раніше відомих моделей цієї наноструктури, запропонована поверхнева суперкомірка складається виключно з атомів Si, та узгоджується з усіма відомими експериментальними даними, включно з СТМ зображеннями з найвищою роздільною здатністю, що отримані в роботі.

- 3) Вперше на основі отриманих серій вольтзалежних СТМ зображень побудовано детальні атомарні моделі елементів спонтанної наноструктуризації поверхні Ge(111)-с(2×8): одновимірних лінійних ланцюжків комірок 2×2 та с(2×4), локалізованих (нуль-вимірних) групових вакансій рест- та ад-атомів, в т.ч. симетричних “кутових ям”, подібних до таких на поверхні Si(111)-(7×7).
- 4) Вперше на атомарному рівні експериментально ідентифіковано режим росту плівки Ві на Ge(111) як режим Вольмера-Вебера на початковій стадії з подальшим відхиленням від стандартних режимів росту зі стадіями спонтанної 2D та 3D наноструктуризації, мікроструктуризації, спонтанного згладжування поверхні плівки а також заміщення атомів Ge одиночними атомами Ві у зовнішньому атомному шарі зразку.
- 5) Вперше одержано серії вольт-залежних СТМ зображень наноструктурованих поверхонь Ві/Ge(111), що розкривають особливості просторового розподілу поверхневої густини електронних станів. Це дало можливість ідентифікувати вбудовані у ґратку германію або адсорбовані над нею одиночні атоми Ві, встановити напівпровідниковий характер 2D острівців вісмуту та металічний характер суцільного 1-го моношару вісмутової плівки на Ge(111).
- 6) Вперше спостерігалась спонтанно утворена наноструктура графену на Ge(111), що є поверхневою надґраткою типу $5,5\sqrt{3}\times 5,5\sqrt{3}-R30$. На основі отриманих СТМ зображень побудовано її детальну атомарну модель, особливістю якої є динамічні зміни кристалічної та електронної структури при температурі 300 К.
- 7) Вперше продемонстровано можливість неодноразових циклів спонтанної наноструктуризації поверхні SiC(0001) шляхом сублімації кремнію у вакуум, що веде до утворення періодично наноперфорованого графенового шару та її реверсу шляхом напорошення кремнію із зовнішнього джерела на поверхню при підвищеній температурі.
- 8) Вперше на підкладинці Ru(0001) одержано спонтанно наноструктуровані шари двовимірного нітриду бору, методом СТМ візуалізовано їхню

морфологію, структуру та дефекти, побудовано атомарну модель надструктури (12×12) -BN/Ru(0001) та встановлено рушійні сили її наноструктуризації.

9) Вперше одержано спонтанно наноструктуровані двовимірні суміші $(\text{BN})_x\text{C}_y/\text{Ru}(0001)$ різної стехіометрії та просторового масштабу перемішування, визначено характерні для них типи морфології та параметри наноструктуризації, запропоновано атомарні моделі інтерфейсів $(\text{BN})_x\text{C}_y/\text{Ru}(0001)$.

10) Вперше продемонстровано нанотемплатні властивості системи BN/Ru(0001) на прикладі створення наночастинок Au та Pd, 2D nanoострівців Au поверх шару BN або під ним.

11) Вперше в системі Au/графен/Ru(0001) досягнуто гетерогенності поверхні в нанорозмірному масштабі та знайдено нову нанорозмірну реконструкцію поверхні Au(111) на ділянках Au/Ru(0001).

12) Вперше реалізовано та досліджено систему Au/BN/Ru(0001), а також її взаємодію з молекулами O_2 при підвищеній температурі. Зафіксовано захисний вплив субмоношарових плівок золота щодо нанотемплати BN/Ru(0001). Це може бути корисним для створення практичних нанокаталізаторів окислювальних реакцій.

13) Вперше ідентифіковано режими, що приводять до спонтанної наноструктуризації RuO_2 (зокрема до наноперфорованої плівки оксиду) внаслідок окиснення атомарно гладенької підкладки Ru(0001) у молекулярному кисні при підвищених температурах, визначено параметри наноструктуризації таких плівок та продемонстровано можливості керування ними внаслідок взаємодії з парами CO та HCl.

Практична цінність одержаних результатів:

- Хрестовиноподібний сканер може бути рекомендований до впровадження в серійне виробництво сканувальних зондових мікроскопів або ж виготовлення в лабораторних умовах з метою зниження собівартості відповідних експериментальних досліджень.

- Новий універсальний формалізм розрахунку вольт-амперної характеристики СТМ може бути рекомендований до впровадження у навчальний процес на фізичних спеціальностях при вивченні різних дисциплін в таких галузях як фізика твердого тіла, фізика поверхні, наноелектроніка тощо.
- Одержані в роботі поверхні Ge(111) з нуль- та одновимірними нанорозмірними дефектами реконструйованої кристалічної структури можуть бути використані як елементно чисті локально гетерогенні нанотемплати для створення одновимірних молекулярних або атомних ланцюжків, а також неупорядкованих поверхневих масивів нанокластерів.
- Результати, одержані для системи Bi/Ge(111), можуть знайти застосування в технологічних процесах виготовлення перспективних елементів наноелектроніки. Останні використовуватимуть інтерфейс Bi/Ge в наноструктурованому, або ж в атомарно гладенькому стані.
- На основі результатів досліджень в системі графен/Ge(111) можна запропонувати рецептуру технологічного процесу створення контакту Шоткі нового типу (графен-напівпровідник). Він може стати складовою частиною перспективних приладів нано-(опто)-електроніки.
- Результати досліджень поверхонь зразків графен/SiC(0001), Si(001)-c(8×8), BN/Ru(0001) та Au/Ru(0001) можуть лягти в основу технологій формування двовимірних нанотемплат з характерною просторовою періодичністю порядку 2, 3, 3.5 та 4.6 нанометрів.
- Результати досліджень взаємодії Au та Pd із системами (BN)_xC_y/Ru(0001) можуть бути фізичними основами перспективних технологій створення двовимірних масивів металічних наночастинок як складових нанокаталізаторів, метаматеріалів, біологічно сенсibiliзованих поверхонь тощо.
- На основі результатів, одержаних для складної системи Au/BN/Ru(0001) + O₂, можна запропонувати схему технологічного процесу, що включає каталіз реакцій окиснення за допомогою масивів металічних наночастинок для перспективних хімічних або біохімічних нанотехнологій.

- Наведені результати досліджень плівкової системи $\text{RuO}_2/\text{Ru}(0001)$ є перспективними з точки зору розробки технології формування нанотемплатної поверхні перфорованого типу з характерними розміром апертури та відстанню між сусідніми апертурами близько 10 нм.

Особистий внесок здобувача полягав в аналізі літературних джерел за тематикою спонтанної наноструктуризації, постановці й розв'язанні дослідницької задачі дисертаційної роботи. Зокрема, це включало постановку, проведення, обробку та інтерпретацію результатів експериментів з використанням методик СТМ, АСМ, МЕНЕ, ДПЕ, ХФЕС та ЕОС. При цьому, постановка та проведення експериментів на базі синхротронних джерел випромінювання з використанням методик ХФЕС та МЕНЕ здійснювались спільно зі штатними співробітниками таких організацій: BESSY (Берлін, ФРН), ELETTRA (Трієст, Італія), MAX-II (Лунд, Швеція). Особисто автору належать ідеї нової конструкції системи нанопозиціонування – хрестовиноподібний сканер, нового універсального формалізму моделювання вольтамперної характеристики тунельного переходу СТМ, усіх нових запропонованих механізмів спонтанної наноструктуризації, а також усіх атомарних моделей наноструктур, які представлені в дисертаційній роботі.

Апробація матеріалів дисертації здійснювалась на таких наукових конференціях: European Materials Research Society Fall Meeting, м. Варшава, Польща (15-19.09.2003), European Materials Research Society Spring Meeting, м. Страсбург, Франція (31.05-03.06.2005), German Physical Society Spring Meeting, м. Берлін, ФРН (04-09.03.2005), International Conference on NANO-Structures Self-Assembling, м. Провенс, Франція (02-06.07.2006), 24th European Conference on Surface Science, м. Париж, Франція (04-08.09.2006), International Conference on Nanoscience and Technology, м. Стокгольм, Швеція (02-06.07.2007), III International Conference “Electronics and Applied Physics”, м. Київ, Україна (25-27.10.2007), International Scientific Conference “Physical and chemical principles of formation and modification of micro- and nanostructures”, м. Харків, Україна (08-10.10.2008), X International Young Scientists Conference on Applied Physics, м.

Київ, Україна (16-19.06.2010), Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology, с. Берегове, Україна (06-10.09.2010), II Международная научная конференция "Наноструктурные материалы - 2010: Беларусь, Россия, Украина", м. Київ, Україна (19-22.10.2010), VI International Conference "Electronics and Applied Physics", м. Київ, Україна (20-23.10.2010), VII International Conference "Electronics and Applied Physics", м. Київ, Україна (19-22.10.2011), XIII International Conference on Thin Films Physics and Technology, м. Івано-Франківськ, Україна (16-21.05.2011), XII International Young Scientists' Conference on Applied Physics, м. Київ, Україна (16-19.06.2012), IV German-Ukrainian Symposium: Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology, м. Ільменау, ФРН (18-20.09.2012), XIII International Young Scientists' Conference on Applied Physics, м. Київ, Україна (16-19.06.2013), Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology, м. Київ, Україна (21-25.09.2015), IV International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2016, м. Львів, Україна (24-27.08.2016), V International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2017, м. Чернівці, Україна (23-26.08.2017).

Публікації. Основні результати роботи викладені у публікаціях [1-46], перелік яких наведено в кінці автореферату. Роботи [1,3-23] є публікаціями в періодичних наукових фахових виданнях, [2] – навчальний посібник, [24-46] – тези та матеріали міжнародних наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота має загальний обсяг 350 сторінок та складається з анотації, вступу, семи розділів основного тексту, заключного обговорення з висновками, списку використаних 316-ти джерел на 13-ти сторінках та 92-х ілюстрацій.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі зроблено огляд найважливіших літературних джерел за тематикою роботи, обґрунтовано актуальність відповідної дослідницької тематики, сформульовано мету та завдання роботи, об'єкт, предмет та методи

дослідження, надано інформацію про зв'язок роботи з науковими програмами і темами, окреслено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, перераховано усі публікації автора за темою дисертації, наведено відомості про апробацію результатів та деталізовано особистий внесок автора. Також в загальних рисах окреслено структуру дисертаційної роботи.

У першому розділі зроблено огляд сучасної наукової літератури, присвяченої спонтанній наноструктуризації та дослідженню наноструктурованих поверхонь методами фізичної електроніки.

В підрозділі I.1 дається огляд сучасного стану методів мікроскопії поверхні твердого тіла, які можна віднести до методів фізичної електроніки – сканувальної електронної мікроскопії та сканувальної тунельної мікроскопії/спектроскопії. Основну увагу зосереджено на порівнянні можливостей цих методів у визначенні структури та морфології наноструктурованих поверхонь. На основі цього, СТМ визначається основною дослідницькою методикою дисертаційної роботи.

В підрозділі I.2 розглянуто явище реконструкції поверхневої кристалічної ґратки твердого тіла як процес спонтанної наноструктуризації поверхні. Основну увагу приділено систематизації результатів інших авторів щодо реконструкцій поверхонь напівпровідників – кремнію Si(001), Si(111) та германію Ge(111), а також металу – золота Au(111). На прикладах цих поверхонь проілюстровано спонтанне утворення високорегулярних наноструктур внаслідок досягнення термодинамічної рівноваги в системі поверхня твердого тіла – вакуум. Ця система знаходиться в контакті з термостатом (об'ємом твердого тіла) і, досягаючи мінімуму вільної енергії, набуває кристалічної структури, відмінної від наявної в об'ємі; її просторовий період більший за об'ємний, що й дає періодичну двовимірну наноструктуру.

Підрозділ I.3 присвячено росту плівок металічного адсорбату на напівпровідникових підкладках. В процесі росту плівки може відбуватись спонтанна наноструктуризація поверхні. Зокрема на етапі, коли нанесена кількість адсорбату не перевищує одного моношару (1 МШ), плівка є

несуцільною. Якщо розподіл адсорбату в площині поверхні не є однорідним, плівка являтиме собою масив нанорозмірних агломератів атомів адсорбату: дво- або тривимірних острівців. Спонтанно наноструктурована плівка може утворюватись і на пізніших етапах росту (починаючи від 1 МШ), зокрема в режимах Странскі-Крастанова або Вольмера-Вебера. Серед матеріалів плівок найбільший інтерес становлять ті, що мають малу ефективну масу носіїв заряду, і тому виявлятимуть квантові розмірні ефекти за кімнатної температури. Саме тому основну увагу приділено плівкам Ві на кремнії та германії. Показано, що системи Ві/Si та Ві/Ge є перспективними з точки зору застосування в наноелектронних пристроях майбутніх поколінь.

Окрім вісмуту, унікальні властивості мають адсорбати нового класу – так звані двовимірні (2D) матеріали. Спонтанну наноструктуризацію плівок 2D матеріалів розглянуто в підрозділі I.4. Значну увагу приділено історично першому 2D матеріалу – графену. Огляд охоплює основні різновиди розташування графенової плівки на різноманітних підкладках. Це ізолятор SiO_2 , напівпровідник $\text{SiC}(0001)$ та метали $\text{Ni}(111)$, $\text{Cu}(111)$, $\text{Pt}(111)$, $\text{Rh}(111)$, $\text{Ru}(0001)$. Розглянуто основні рушійні сили спонтанної наноструктуризації графенового шару, роль взаємодії з підкладкою та неузгодженості її кристалічної ґратки з графеновою, результуючі типи морфології утворених наноструктур. Також обговорюються споріднені з графеном 2D матеріали: нітрид бору та його суміші з вуглецем, розглядається питання впливу неперервної зміни стехіометрії плівки на параметри її наноструктури для заданої підкладки.

В підрозділі I.5 проаналізовано публікації інших авторів присвячені нанотемплатній функціональності систем 2D-матеріал/підкладка. Мова йде про утворення вторинних наноструктур з атомів або молекул третьої речовини завдяки просторовій модуляції фізико-хімічних (а відтак адсорбційних) властивостей первинної спонтанно наноструктурованої поверхні типу 2D-матеріал/підкладка. Основну увагу приділено саме тим первинним наноструктурам, які описані в підрозділі I.4. При адсорбції на них атомів

металів або певних органічних молекул можуть утворюватись високорегулярні нанокластерні або молекулярні 2D-масиви з просторовим періодом в нанометровому діапазоні.

Одним із перспективних застосувань масивів нанокластерів вбачається каталіз, що привертає увагу до взаємодії первинної наноструктури з киснем як модельним агресивним середовищем та реагентом реакцій окиснення. Підрозділі I.6 охоплює взаємодію кисню із шарами модельного нанокаталізатора (Au) та підкладинкою Ru(0001). Аналізуються роботи інших авторів, присвячених мікроскопії нано- та мезоструктур в системі RuO₂/Ru(0001). Взаємодія Ru(0001) з киснем є важливою і для очищення приповерхневого шару підкладинки від вуглецю та отримання чистого шару BN. Варіюючи експозицію рутенієвої підкладинки в кисні, можна регулювати кількість вуглецю на її поверхні, що, в свою чергу, веде до створення спонтанно наноструктурованих моношарів нітрид бору / вуглець.

Виходячи із результатів, одержаних іншими авторами, можна вважати актуальними такі напрямки досліджень в галузі формування та діагностики наноструктурованих поверхонь:

- розробка простої та універсальної аналітичної моделі вольт-амперної характеристики контакту вістря-зразок в СТМ, що враховувала б як пружні, так і непружні процеси;
- розробка простої та дешевої п'єзоелектричної системи нанопозиціонування для сканувальних зондових мікроскопів;
- детальне мікроскопічне вивчення атомарної будови (зокрема, просторово локалізованих дефектів) базових напівпровідникових поверхонь в реконструйованому стані: Si(001)-c(8×8) та Ge(111)-c(2×8);
- дослідження атомарних процесів росту Ві на Ge(111), структурних і електронних особливостей наноструктурованої системи Ві/Ge(111);
- створення та всебічне порівняльне дослідження спонтанно наноструктурованих поверхонь на основі двовимірних матеріалів

(графену, нітриду бору та їхніх сумішей) та різних підкладінок, а саме: напівпровідникових Ge(111) та SiC(0001), металічної Ru(0001);

- комплексне тестування нанотемплатної функціональності 2D матеріалів, нанесених на металічні підкладки на прикладі ряду систем: Au/(BN)_xC_y/Ru(0001), O + Au/(BN)_xC_y/Ru(0001), O + (BN)_xC_y/Ru(0001), включаючи порівняння із реперними системами: O/Ru(0001), Pd/(BN)_xC_y/Ru(0001), Au/Ru(0001).

Другий розділ присвячено новітнім експериментальним та теоретичним аспектам СТМ методики, які розвинено в дисертаційній роботі.

В підрозділі II.1 описано розроблену автором оригінальну систему нанопозиціонування типу хрестовиноподібний сканер [1], будову та принцип дії якої подано схематично на рис. 1. Хрестовиноподібний сканер поєднує в собі основні переваги, притаманні окремо раніше відомим трубчатому, хрестоподібному та триподному сканерам [47]. Створений під час виконання дисертаційної роботи сканер має малі габарити, низьку собівартість та технологічну простоту. Ці обставини сприятливі і для серійного виробництва, і для виготовлення одиничних лабораторних екземплярів.

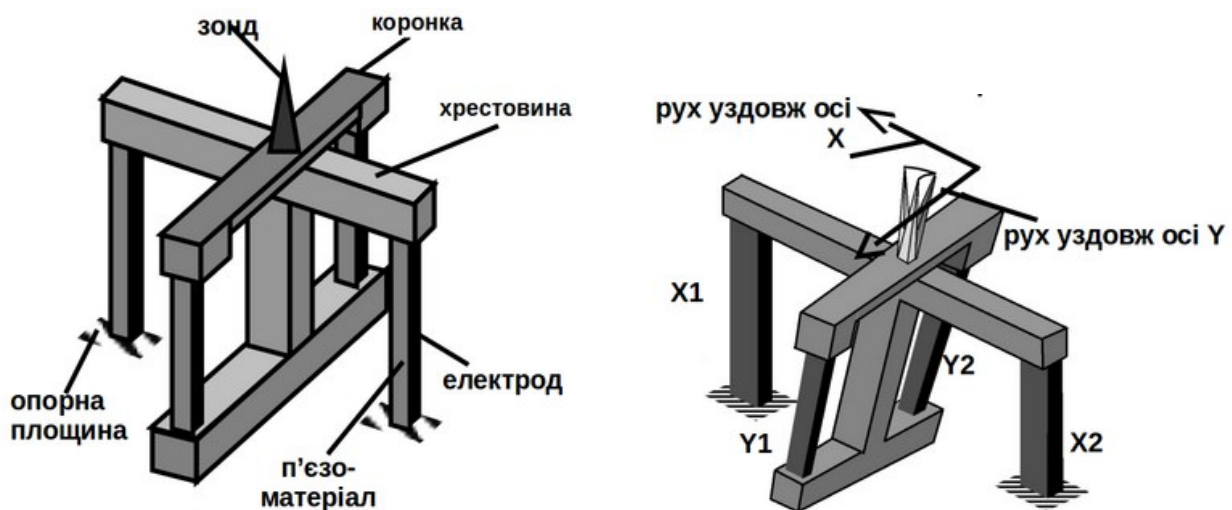


Рис. 1. Система нанопозиціонування зонду СТМ – хрестовиноподібний сканер. Ліворуч сканер зображено у стані рівноваги (вістря в початку координат). Праворуч вістря відхилено від початку координат в напрямках X та Y через різні довжини лінійних п'єзоелементів: X1 та X2, Y1 та Y2.

Тестовий макет хрестовиноподібного сканера виготовлено та успішно протестовано у повітрі та у високому вакуумі. Доказом його функціонування є наведені в роботі СТМ зображення реальних поверхонь піролітичного графіту та Ge(111).

В підрозділі П.2 одержаний універсальний вираз для вольт-амперної характеристики тунельного переходу вістря-зразок з урахуванням пружних та непружних процесів (робота автора [2]). Його виведення базується на одноелектронному наближенні в рамках теорії функціоналу густини та нестационарній теорії збурень. Загальна формула для тунельного струму має вигляд:

$$I = \frac{2\pi|q_e|}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} g_s(E)\Phi_s(E)|M(E,E)|^2 g_f(E)[1-\Phi_f(E)]dE + \\ + \frac{2\pi|q_e|}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} g_s(E)\Phi_s(E)|W(E,E-\hbar\omega)|^2 g_f(E-\hbar\omega)[1-\Phi_f(E-\hbar\omega)]dE$$

де q_e – заряд електрона, \hbar – стала Планка, $g_s(E)$ та $g_f(E)$ – густини електронних станів зразка та вістря, аргумент яких має єдину довільно обрану точку відліку на єдиній енергетичній осі, що характеризує усю систему, $\Phi_s(E)$ та $\Phi_f(E)$ – функції розподілу Фермі-Дірака зразка або вістря (їхня відмінність полягає в різних значеннях електрохімічного потенціалу та визначається прикладеною до тунельного проміжку напругою). Вираз для струму складається з двох доданків. Перший відповідає пружному тунелюванню, другий – непружному (зі збудженням фононної моди на частоті ω). Матричні елементи під знаками інтегрування визначаються наступним чином:

$$M(E,E) = \int [\Psi_{f,E}(\vec{r})]^{*c} q_e V(\vec{r}) \Psi_{s,E}(\vec{r}) d(\vec{r}), \\ W(E,E-\hbar\omega) = \int [\Psi_{f,E-\hbar\omega}(\vec{r})]^{*c} [q_e \int \frac{\rho_\omega(\vec{s})}{|\vec{r}-\vec{s}|} d\vec{s} - q_e^2 \sum_k \frac{Z_k(\vec{r}-\vec{R}_{k0})\vec{A}_k}{|\vec{r}-\vec{R}_{k0}|^3}] \Psi_{s,E}(\vec{r}) d(\vec{r}),$$

де $\Psi_{s,E}$ та $\Psi_{f,E}$ – одноелектронні хвильові функції станів зразка або вістря з власною енергією E , V – електростатичний потенціал у просторі між вістрям та зразком, ρ_ω – амплітуда коливань електронної густини, що відповідає задіяній фононній моді, R_{k0} – радіус-вектор рівноважного положення k -го ядра в області

тунельного проміжку (Z_k – заряд цього ядра), A_k – векторна амплітуда коливань k -го ядра, що бере участь у тій самій фононній моді.

В одержаній формулі для вольтамперної характеристики пружний та непружний канали тунелювання описуються подібними за своєю структурою виразами, формалізм вторинного квантування не застосовується. Це спрощує рівень математичної абстракції та сприяє ширшому застосуванню одержаного виразу для якісної інтерпретації СТМ зображень та тунельних спектрів. Це застосування є однаково зручним як в оціночних розрахунках, так і в точному *ab-initio* моделюванні даних СТМ та СТС (сканувальної тунельної спектроскопії) на основі доступних розрахунків електронної структури та фононного спектру твердого тіла сучасними методами функціоналу густини.

Отже, можна сформулювати висновки до другого розділу:

- Запропоновано концепцію хрестовиноподібного пристрою нанопозиціонування для сканувальної зондової мікроскопії. Її втілено в експериментальному екземплярі, функціонування якого було повністю підтверджено шляхом демонстрації топографії реальних поверхонь різної природи у вакуумі та газовому середовищі. В новому пристрої суміщено компактність, технологічну простоту конструкції та низьку собівартість виготовлення, що відкриває шлях до застосувань у серійному виробництві сканувальних зондових мікроскопів.
- На основі квантово-механічної теорії збурень виведено універсальну формулу для вольт-амперної характеристики контакту вістря-зразок в СТМ, що враховує як пружні, так і непружні (внаслідок взаємодії з фононами) механізми тунелювання.

У **третьому розділі** представлено результати експериментальних досліджень реконструйованих поверхонь напівпровідників Si(001) [3-4] та Ge(111) [5] методом СТМ.

Підрозділ III.1 присвячено нанорозмірній реконструкції Si(001)-с(8×8), що є спонтанно наноструктурованою поверхнею з просторовим періодом 3 нм × 3 нм. Приклад типового СТМ зображення цієї реконструкції у вільних

станах наведено на рис. 2а, поверхневу суперкомірку окреслено білим квадратом.

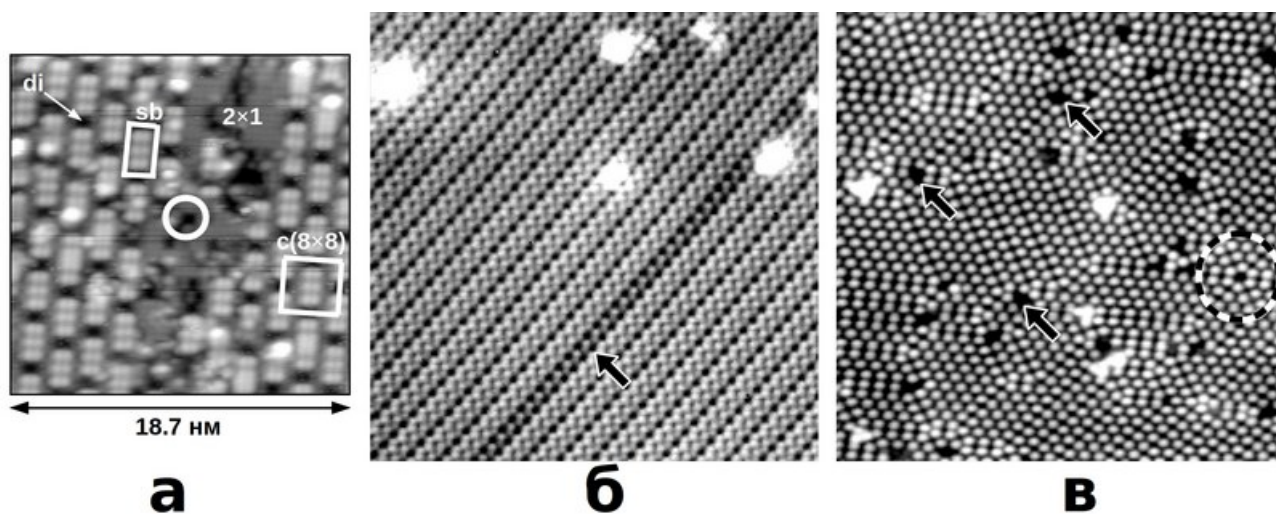


Рис. 2. СТМ зображення: а) реконструкції Si(001)-c(8×8), розмір поля зору 18.7 × 18.7 нм, напруга на зразку +1.2 В, тунельний струм 0.3 нА; б) реконструйованої поверхні Ge(111)-c(2×8) з 1D дефектом у вигляді квантового антидроту, 25 × 25 нм, 0.3 нА, −0.8 В; в) реконструйованої поверхні Ge(111) із сумішшю доменів c(2×8) та (2×2), 25 × 25 нм, 0.3 нА, +1.5 В.

Основним результатом цього підрозділу є одержання СТМ зображень реконструкції Si(001)-c(8×8) з роздільною здатністю вищою, ніж у роботах інших авторів [48]. На основі цих зображень зроблено висновок про будову верхнього атомного шару цієї поверхні. Вона складається з стандартних блоків (позначено як “sb” та окреслено білим прямокутником на рис. 2а), кожен з яких містить шість атомів Si. Нами запропонована конкретна атомарна модель будови наноструктурованої поверхні Si(001)-c(8×8), що детально розглянуто в основному тексті дисертації. Вона не суперечить жодним відомим експериментальним даним. Примітною рисою є існування заглиблень типу “di”, в області яких на поверхню виходять атоми третього шару. Це робить реконструкцію Si(001)-c(8×8) явищем такого ж рівня складності, як і загальновідома реконструкція Si(111)-(7×7) – як за розміром елементарної комірки, так і за гетерогенністю властивостей в нанорозмірному масштабі.

В підрозділі III.2 наведено результати СТМ досліджень нових нанорозмірних особливостей реконструйованої поверхні Ge(111) та запропоновано їхні детальні атомарні моделі. На рис. 2б-в наведено приклади СТМ зображень таких одновимірних (1D) та нульвимірних (0D) особливостей. Загальною причиною їхнього утворення є можливість існування двох видів реконструкції Ge(111) з близькими значеннями поверхневої енергії. Це структури із суперкомірками $c(2 \times 8)$ та 2×2 [49]. Певні поверхневі комбінації доменів відповідних типів можуть давати різні спонтанно сформовані наноструктури. Так, на рис. 2б, на СТМ зображенні у зайнятих станах спостерігається лінійний ланцюжок комірок 2×2 (позначено стрілкою) посеред атомарно гладенької тераси з реконструкцією $c(2 \times 8)$. Цей одновимірний об'єкт виглядає темнішим за оточення. На зображенні атомарно гладенької тераси, одержаному в режимі сталого струму, це означає знижену густину зайнятих електронних станів, що дістало назву квантового антидроту.

На рис. 2в спостерігаємо ділянку реконструйованої поверхні Ge(111) із значною кількістю групових вакансій рест- та ад-атомів (показано стрілками). Їхньою основною властивістю є контакт з вакуумом атомів одного або двох шарів, глибших за ад- та рест-атоми, оточуючих вакансію. Аналогічна ситуація має місце в кутових ямах на спорідненій поверхні Si(111)-(7×7). До того ж, на стику шести симетрично розташованих доменів 2×2 такі групові вакансії виглядали ідентично до кутових ям на вищезгаданій поверхні кремнію (окреслено чорно-білим штриховим колом). Отже, поверхня Ge(111), як і Si(111), може перебувати у гетерогенному стані, тобто містити ділянки з різними фізико-хімічними властивостями та характерними відстанями між такими ділянками в нанометровому діапазоні.

Виходячи з результатів третього розділу, було сформульовано такі висновки:

- На основі СТМ даних високої роздільної здатності, що підтверджують утворення наноструктурованої реконструйованої поверхні Si(001)- $c(8 \times 8)$ внаслідок внесення слідових кількостей міді, запропоновано нову

атомарну модель цієї реконструкції, в якій суперкомірка складається лише з атомів Si.

- За допомогою СТМ одержано топографічні зображення та інформацію щодо просторового розподілу локальної густини електронних станів нових типів дефектів поверхні Ge(111)-с(2×8): одновимірних лінійних ланцюжків комірок 2×2 та с(2×4), локалізованих групових вакансій реста ад-атомів, в т.ч. симетричних “кутових ям”; запропоновано нові атомарні моделі цих дефектів.

Четвертий розділ дисертації присвячено дослідженням спонтанної наноструктуризації в плівках Ві на підкладинці Ge(111) [6-8]. В підрозділі IV.1 основну увагу приділено морфології наноструктур різних типів та розмірностей в системі Ві/Ge(111), чого не було зроблено в попередніх роботах інших авторів [50]. Паралельно вивчався режим росту вісмутової плівки на підкладинці в початковому стані Ge(111)-с(2×8) при температурі 300 К. На рис. 3а наведено типове СТМ зображення спонтанно наноструктурованої плівки Ві товщиною 3.5 МШ у вигляді поверхневого масиву 3D нанокристалів з характерними латеральними розмірами ~ 10 нм та висотою ~ 1 нм. На рис. 3б зображено випадок 2D наноструктуризації. Тут вісмутова плівка являє собою масив острівців одноатомної товщини з латеральними розмірами ~ 10 нм. Таку плівку одержано, використовуючи термічну активацію процесів поверхневої дифузії (при температурі 450 К, що виключало десорбцію адсорбата). Загалом же, комбінуючи параметри процесів осадження адсорбату та термічної експозиції системи Ві/Ge(111), було забезпечено керування морфологічними параметрами спонтанно утворених вісмутових наноструктур.

В підрозділі IV.2 досліджено електронну структуру інтерфейсу Ві/Ge(111), до області якого можна віднести атоми Ві розташовані над верхнім шаром атомів Ge або ж вбудовані у нього. Електронною структурою вважається розподіл густини електронних станів в площині поверхні зразка, який можна візуалізувати за допомогою вольт-залежної СТМ (серії зображень однієї тієї самої ділянки при різних напругах, прикладених між зразком та вістря).

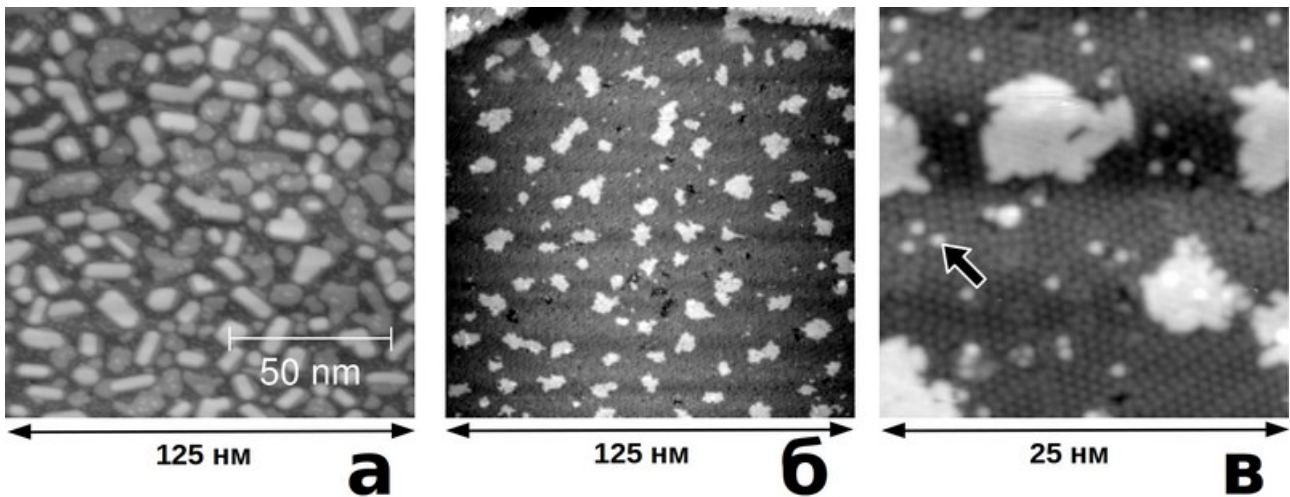


Рис. 3. СТМ зображення наноструктурованих плівок Ві на Ge(111): а) розмір поля зору 125×125 нм, напруга на зразку +2 В, тунельний струм 0.3 нА, ступінь покриття 3.5 МШ, після нанесення на підкладку при 300 К; б) 125×125 нм, +2 В, 0.3 нА, 0.1МШ, після нанесення на підкладку при 300 К та прогрівання при 450 К; в) 25×25 нм, -2 В, 0.3 нА, 0.25 МШ, після нанесення на підкладку при 300 К та прогрівання при 450 К.

Такими експериментами виявлялись неоднорідності просторового розподілу густини як зайнятих, так і вільних електронних станів зразка, причому з роздільною здатністю аж до атомної. Наприклад, на рис. 3в стрілкою позначено одну з неоднорідностей, що відповідають атомам Ві, які заміщують атоми Ge у верхньому шарі зразка та характеризуються густиною зайнятих станів, більшою ніж в оточення. Було здійснене вольт-залежне СТМ дослідження багатьох вісмутових плівок, що відрізнялись товщиною та термічною експозицією. Це дало змогу візуалізувати розподіл густини електронних станів в площині 2D nano-острівців та в околі одиночних атомів Ві в адсорбованому стані або ж вбудованих у верхній атомний шар германію, зафіксувати перехід від напівпровідникових до металічних властивостей при досягненні суцільності моношарової плівки.

Одержані результати досліджень системи Ві/Ge(111) дозволи дійти таких висновків:

- За допомогою СТМ на атомарному рівні досліджено ріст плівки Ві на Ge(111), визначено режим росту як режим Вольмера-Вебера на початковій стадії з подальшим відхиленням від стандартних режимів росту.
- В системі адсорбат-підкладка Ві/Ge(111) ідентифіковано та експериментально реалізовано режими спонтанної 2D та 3D наноструктуризації, мікроструктуризації, спонтанного згладжування поверхні плівки, а також заміщення атомів Ge одиночними атомами Ві у зовнішньому атомному шарі зразка.
- Одержано серії вольт-залежних СТМ зображень, що розкривають якісний характер просторово-енергетичного розподілу електронних станів наноструктурованих поверхонь Ві/Ge(111), на основі чого вироблено критерії ідентифікації вбудованих у ґратку Ge або адсорбованих на підкладинці одиночних атомів Ві, встановлено напівпровідниковий характер 2D острівців Ві та металічний характер суцільного 1-го моношару плівки Ві на Ge(111).

В п'ятому розділі за допомогою СТМ досліджуються наноструктуровані шари графену (g-C) на двох різних напівпровідникових підкладках [9-12]. Підрозділ V.1 присвячено системі g-C/Ge(111), що дає можливість порівняти традиційний адсорбат, а саме – елемент п'ятої групи Ві, досліджений у попередньому розділі, з адсорбатом принципово нового типу на одній і тій же підкладинці. На рис. 4а показано спонтанно наноструктурований моношар графену на підкладинці Ge(111). Тут наноструктурою є надґратка вертикального вигину з латеральним періодом 3.8 нм та амплітудою 0.1 нм. Рушійною силою наноструктуризації є відмінність кристалічних ґраток графену та германію, що приводить до утворення просторово періодичної модуляції енергії зв'язку між германієм та графеном, а отже, й локальної відстані графенового шару від підкладинки. Також у цьому підрозділі було здійснене дослідження наноструктури g-C/Ge(111) методом вольт-залежної СТМ, в ході якого в реальному часі спостерігались динамічні зміни локальної густини електронних станів при 300 К. Їх пояснено на основі запропонованої детальної

атомарної моделі цього інтерфейсу. Вважається, що моношар g-C адсорбується на сильно дефектній та реконструйованій підкладинці Ge(111) з мобільністю атомів Ge верхнього шару підкладки (безпосередньо під графеновим шаром) за кімнатної температури.

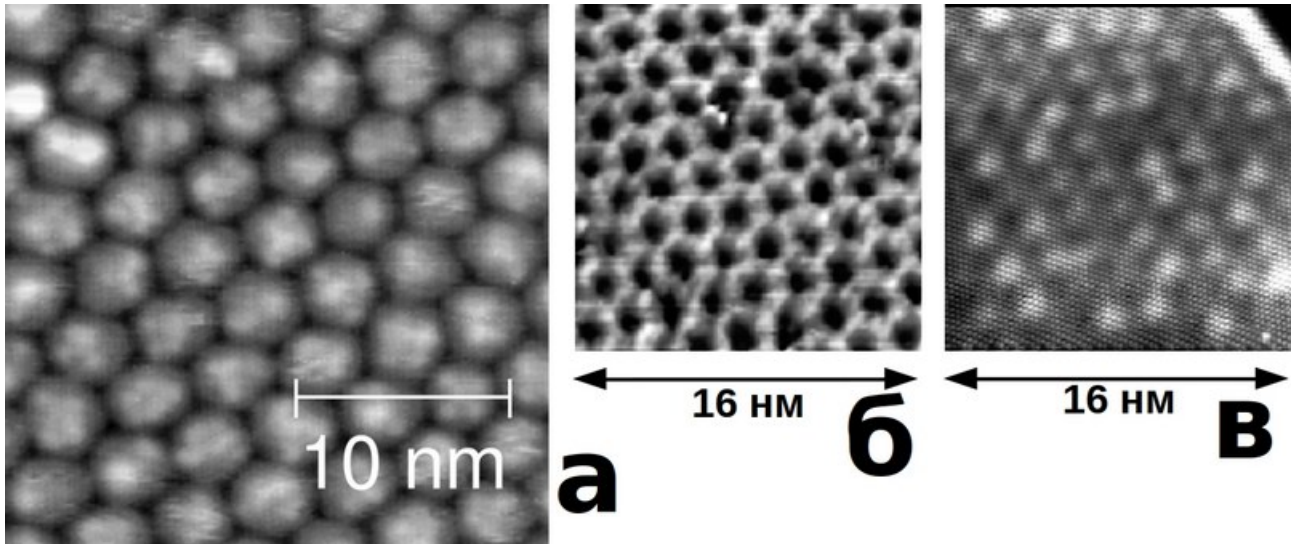


Рис. 4. СТМ зображення (усі в однаковому масштабі) наноструктурованих шарів графену: а) g-C/Ge(111), розмір поля зору 25×25 нм, напруга на зразку +3 В, тунельний струм 0.3 нА; б) графенова наносітка на SiC(0001), 16×16 нм, +1.89 В, 0.35 нА; в) g-C/SiC(0001), 16×16 нм, +0.07 В, 0.66 нА.

В підрозділі V.2 досліджено графен на поверхні широкозонного напівпровідника SiC(0001). В системі g-C/SiC(0001) основною наноструктурою є графенова наносітка (рис. 4б), що являє собою перфорований шар графену з діаметром апертур ~ 1 нм та відстанню між сусідніми апертурами ~ 2 нм. Утворення такої наноструктури легко збагнути на якісному рівні, врахувавши значну відмінність планарних решіток SiC(0001) та графену: 0.308 нм та 0.246 нм відповідно. Суцільний шар графену при контакті з такою підкладинкою зазнавав би величезних механічних напружень, і тому енергетично вигідним є прямий контакт з підкладинкою лише невеликих графенових фрагментів. Мінімізація енергії їхнього інтерфейсу призводить до впорядкування цих фрагментів у сітковий візерунок [51]. В цій же системі можлива і наноструктура типу надгратки вертикального вигину (рис. 4в): при

подальшому збільшенні кількості вуглецю на поверхні зразка, після стану, показаному на рис. 4б, формується додатковий суцільний шар графену, який узгоджується з морфологією наносітки. В підрозділі також продемонстровано за допомогою СТМ всі можливі стани поверхні SiC(0001) – від насичення кремнієм до насичення графітом, яких було досягнуто напорошенням чистого кремнію та/або подальшою термічною експозицією у надвисокому вакуумі. Тут же продемонстровано можливість багатократних циклів графітизації та її реверсу.

Враховуючи велике практичне значення такої напівпровідникової підкладки як Si(001), була спроба нанести моношар вуглецю на неї. Проте, моношар g-C на Si(001) не утворився, що пояснюється розчиненням вуглецю в об'ємі кремнію. Це спостереження демонструє якісну відмінність між кремнієвими та германієвими підкладками, причому будь-якої кристалографічної орієнтації. Через розчинність вуглецю в кремнії та нерозчинність у германії [52] саме останній може виступати в ролі підкладки для графену. Це уможливорює створення атомарно різкого інтерфейсу між графеном та елементним напівпровідником з помірною шириною забороненої зони.

Виходячи з результатів досліджень графенових шарів на напівпровідникових підкладках, зроблено наступні висновки:

- Методом СТМ ідентифіковано наноструктуру $5,5\sqrt{3}\times 5,5\sqrt{3}-R30^\circ$ на інтерфейсі графен-Ge(111). Ця надструктура є поверхневою граткою вигину графенового шару перпендикулярно до поверхні реконструйованої германієвої підкладки. У її верхньому атомному шарі дальній порядок відсутній, атоми Ge здійснюють стрибки між сусідніми еквівалентними положеннями рівноваги при 300 К. Це спричиняє спостержувані в реальному часі динамічні неоднорідності локальної густини електронних станів 2D матеріалу.
- На підкладці 4H-SiC(0001) шляхом сублімації кремнію у вакуум досягнуто утворення спонтанно наноструктурованого (періодично

наноперфорованого) графенового шару, а також наступного суцільного шару графену (наноструктурованого внаслідок періодичного вигину) і в подальшому багатошарового графену (графітизація). Також продемонстровано можливість неодноразового реверсу графітизації шляхом напорошення кремнію із зовнішнього джерела на поверхню при підвищеній температурі.

В шостому розділі продовжено розвиток тематики досліджень спонтанно наноструктурованих 2D матеріалів, а саме досліджена залежність морфології наноструктури від елементного складу [13-16]. Це дослідження базується на існуванні у базового 2D матеріалу, яким є графен, т. зв. неорганічного аналогу – нітриду бору, та на можливості їхнього довільного перемішування. Таке поєднання умовно органічного та неорганічного реагентів у двовимірній площині дає нескінченну кількість варіацій елементного складу (який до того ж може змінюватись неперервно) та просторового масштабу перемішування, тобто фактично нескінченну кількість 2D матеріалів з різними властивостями. Підкладинкою для такого ряду 2D матеріалів обрано Ru(0001). Цей вибір здійснено на основі наявних в літературі теоретичних розрахунків інших авторів [53], які вказували на те, що саме Ru(0001) вирізняється серед металічних підкладінок найбільшою взаємодією з BN або g-C. Отже, можна очікувати і найбільших морфологічних змін внаслідок варіацій складу 2D матеріалу.

Підрозділ VI.1 цілковито присвячено системі BN/Ru(0001), оскільки її не було експериментально досліджено іншими авторами раніше, і тому невідомими залишались її структура та морфологія. Типове СТМ зображення поверхні зразка BN/Ru(0001) показане на рис. 5а. Морфологія поверхні BN/Ru(0001) на СТМ зображенні нагадує нанорозмірну сітку, через що така система одержала в літературі жаргонну назву “наносітка” (англ. “nanomesh”). Її основні складові частини це лунки (‘p’, англ. pores) та дроти (‘w’, англ. wires), що виглядають сплетеними у сітку. В цьому підрозділі досліджено інтерфейс BN/Ru(0001) за допомогою комбінації методик: СТМ, ДПЕ та електронної

спектроскопії. На основі отриманих результатів запропоновано детальну атомарну модель цього інтерфейсу, справедливості якої пізніше підтверджена теоретичними розрахунками інших авторів [54]. У цій моделі показана на рис. 5а наноструктура є надграткою вертикального вигину 2D шару з амплітудою до 0.1 нм та латеральним періодом ~ 3.2 нм. Її характерною особливістю є відсутність дальнього порядку на реальних зразках.

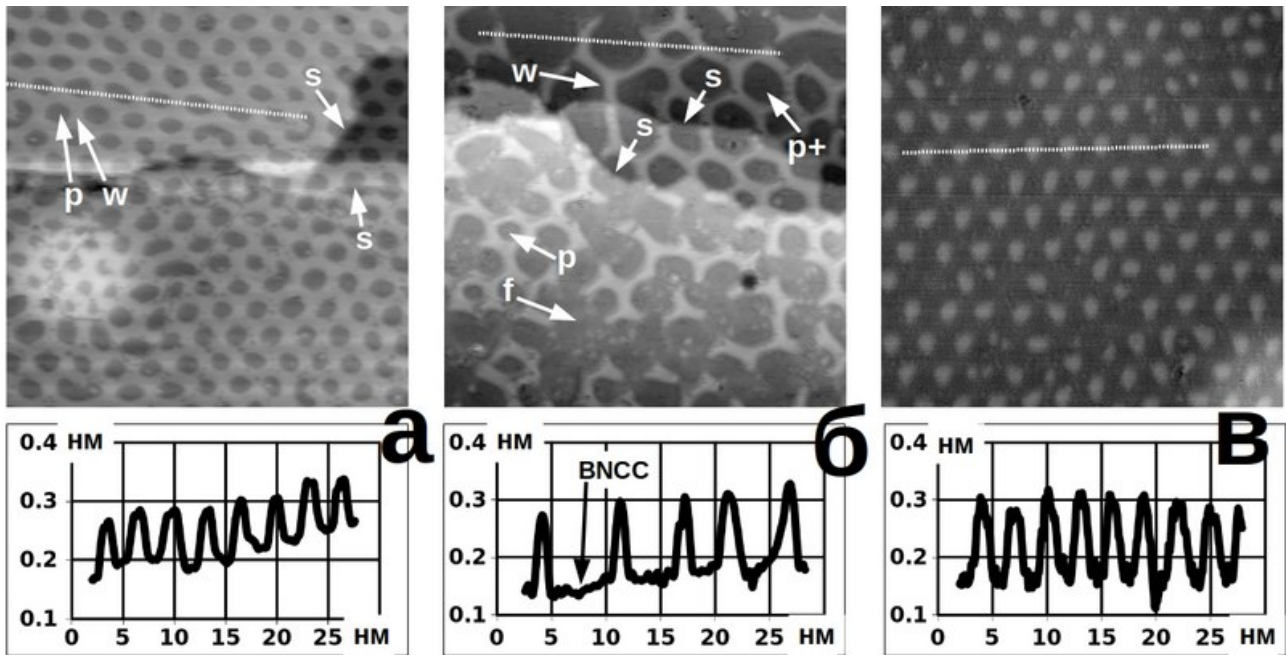


Рис. 5. СТМ зображення (розмір поля зору 34×34 нм) моношару трьох різних 2D матеріалів на підкладинці Ru(0001): (а) BN, тунельна напруга на зразку +2 В, тунельний струм 1 нА; (б) $(\text{BN})_x\text{C}_y$, 2 В, 1 нА; (в) g-C, 0.4 В, 4.5 нА. Під зображеннями показані поперечні перерізи уздовж білих штрихових ліній. “s” - перепади висоти, що відповідають моноатомним сходинок підкладинки.

В підрозділі VI.2 розглянуто різноманітні двовимірні суміші нітриду бору та вуглецю. Зміни морфології у порівнянні з BN/Ru(0001) ілюструє СТМ зображення на рис. 5б. Тут, крім вже знайомих елементів ‘p’ та ‘w’ спостерігаємо пори ‘p+’ збільшеного діаметру, що відповідають нітриду бору з невеликою домішкою вуглецю, а також плоскі ділянки ‘f’, де наноструктуризація зникає для локальної стехіометрії BNCC зі змішуванням на атомному рівні. Цей ефект зняття наноструктуризації підтверджено

теоретичними розрахунками з перших принципів для системи BNCC/Ru(0001). Нарешті, випадок чистого g-C на підкладинці Ru(0001) представлено на рис. 5в, де наноструктура являє собою надгратку графенового моношару у вигляді нанопагорбів висотою ~ 0.1 нм, розташованих із латеральним періодом ~ 3 нм. Рушійною силою спонтанного утворення наноструктур на рис. 5а,в є поверхневі напруження, що виникають внаслідок неузгодженості кристалічних ґраток рутенію та нітриду бору або графену (як і в системі g-C/Ge(111)). Надгратки, що спостерігаються на рис. 4а та рис. 5а,в, є аналогом просторового биття двох близьких за довжиною хвиль. На підкладинці Ru(0001) було також створено 2D суміші BN та g-C без перемішування на атомному рівні. Поверхні таких зразків склалися з хаотичної мозаїки нанорозмірних доменів надструктур BN/Ru(0001) та g-C/Ru(0001).

З результатів досліджень 2D матеріалів на підкладинці Ru(0001) можна зробити такі висновки:

- Методом хімічно-парового осадження на Ru(0001) одержано спонтанно наноструктуровані шари двовимірного нітриду бору (гексагональний алотроп); методом СТМ візуалізовано їхню морфологію, структуру та дефекти; на основі СТМ даних запропоновано атомарну модель надструктури (12×12) -BN/Ru(0001) та встановлено рушійні сили її наноструктуризації.
- Комбінацією методів хімічно-парового осадження та сегрегації вуглецю з об'єму монокристалу на поверхні Ru(0001) одержано спонтанно наноструктуровані двовимірні суміші $(\text{BN})_x\text{C}_y/\text{Ru}(0001)$ різної стехіометрії та просторового масштабу перемішування. Методом СТМ визначено характерні для них типи морфології та параметри наноструктуризації і запропоновано атомарні моделі інтерфейсів $(\text{BN})_x\text{C}_y/\text{Ru}(0001)$, зокрема ідеально змішаного неструктурованого $\text{BNC}_2/\text{Ru}(0001)$.

Сьомий розділ дисертаційної роботи охоплює дослідження [17-23] нанотемплатної функціональності спонтанно наноструктурованої системи

BN/Ru(0001). Це зроблено на прикладі утворення нанокластерів Au та Pd. Для порівняння тут також досліджується система Au/Ru(0001). В контексті можливих застосувань нанокластерів золота в ролі каталізатора, досліджена взаємодія із киснем системи Au/BN/Ru(0001) та окремо її складових частин: BN/Ru(0001) та Ru(0001).

Підрозділ VII.1 фокусується на вторинних наноструктурах створених шляхом прямого напорошення Au у надвисокому вакуумі на первинну наноструктуру BN/Ru(0001). На рис. 6 наведено типові СТМ зображення одержаних таким чином нанокластерів та nanoострівців золота.

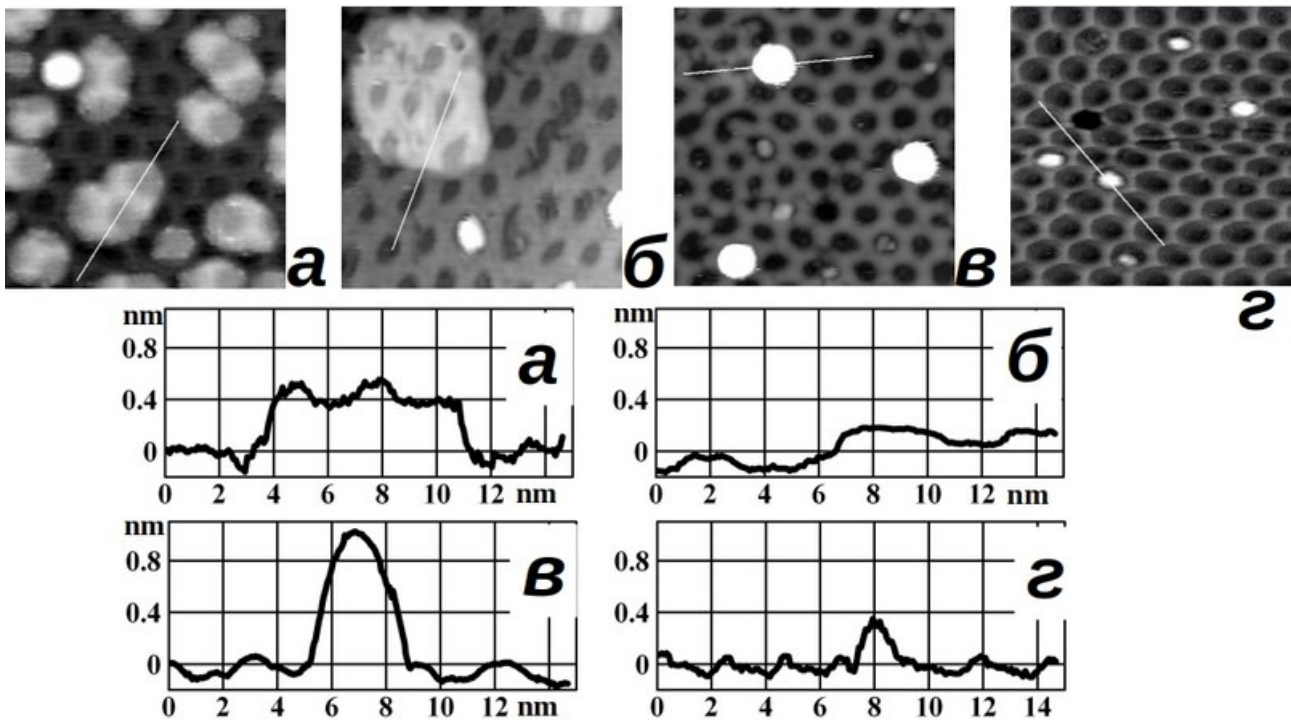


Рис. 6. СТМ зображення (розмір поля зору 21.5×21.5 нм) спонтанно наноструктурованих систем: (а) 0.3 МШ Au/BN/Ru(0001); (б) 0.5 МШ Au/BN/Ru(0001) після прогріву до 1050 К; (в) 0.1 МШ Au/BN/Ru(0001) після прогріву до 875 К; (г) 0.2 МШ Au/BN/Ru(0001) після прогріву до 1050 К. Нижче від СТМ зображень наведено поперечні перерізи уздовж тонких білих ліній.

Зокрема, на рис. 6а спостерігаємо острівці Au одноатомної товщини, що адсорбовані на наноструктурованому шарі BN та повторюють його морфологію.

Фактично, це нанорозмірні металеві репліки первинної наноструктури. На рис. бб помітні інтеркальовані острівці Au. Вони також мають одноатомну товщину, проте знаходяться між рутенієвою підкладинкою та шаром BN. Нарешті, на рис. бв-г показано нанокластери Au, що формуються у порах первинної наноструктури. Їхні характерні діаметри дорівнюють ~ 1 нм (в) та ~ 2 нм (г).

Крім утворення вторинних наноструктур золота, було зафіксовано ще й ефект зняття наноструктуризації 2D шару внаслідок термічно стимульованої інтеркаляції атомів Au та формування суцільної плівки золота під ним. Зникнення первинної наноструктури відбувалось за наявності під час прогріву зразка певної мінімальної кількості металічного адсорбату, початково нанесеного на поверхню BN/Ru(0001)). Цей результат підтвердив розрахункові передбачення інших авторів [53] про надзвичайно слабку взаємодію поверхні Au(111) з атомною площиною BN(0001). Він висвітлює ключову роль взаємодії між підкладинкою та 2D матеріалом у спонтанній наноструктуризації останнього.

Після одержання цих результатів постало питання: чи є золото унікальним матеріалом для утворення нанокластерів за допомогою нанотемплати BN/Ru(0001)? Щоб дати відповідь, в дисертаційній роботі досліджено систему Pd/BN/Ru(0001) і так само зафіксовано утворення нанокластерів Pd. Порівняння з експериментами інших авторів, які спостерігали захоплення молекул фулерену або нафталоцианіну порами наносітки в схожій системі BN/Rh(111) [55], вказує на можливе існування універсальної нанотемплатної функціональності надгратки вигину 2D матеріалу на сильновзаємодіючій підкладинці з неспівпадаючим латеральним періодом кристалічної структури.

Для з'ясування ролі BN в утворенні металевих наноструктур на рутенієвій підкладинці були проведені порівняльні експерименти без його участі. Вони описані в підрозділі VII.1. В цих експериментах атоми Au напорошувались у надвисокому вакуумі безпосередньо на чисту поверхню Ru(0001). В результаті утворювалась суцільна плівка золота, яка внаслідок термічної експозиції

переходила в атомарно гладенький стан Au(111), що характеризувався новою поверхневою реконструкцією, в якій надкомірка мала розміри $\sim 4.6 \text{ nm} \times 4.6 \text{ nm}$ та кардинально відрізнялася від загальновідомої реконструкції “herringbone” (англ. риб’ячий скелет), властивої поверхні монокристалу.

Відомо, що нанокластери металів можуть бути надзвичайно ефективними катализаторами різноманітних хімічних реакцій. Очевидною вимогою до них є стабільність (щодо збереження форми та розміру) в умовах контакту з відповідними реагентами. В підрозділі VII.2 досліджується взаємодія системи Au/BN/Ru(0001) з таким типовим агресивним реагентом як молекулярний кисень. В цьому ж контексті важливою є стабільність в тому самому середовищі первинної наноструктури BN/Ru(0001). Її існування безпосередньо забезпечує сталість форми та розміру вторинних металічних наноструктур. В проведеному методами СТМ та електронної спектроскопії дослідженні знайдено температурний поріг нестабільності первинної нанотемплати BN/Ru(0001). Він дорівнює $600 \text{ }^\circ\text{C}$ за парціального тиску $p(\text{O}_2) = 5 \times 10^{-8} \text{ мбар}$. Для цілісної нанокаталітичної системи Au/BN/Ru(0001) він за тих же умов дорівнює $900 \text{ }^\circ\text{C}$. По суті маємо справу із захисним ефектом субмоношарових кількостей Au на 2D нанотемплату, яка, власне, й організує Au у поверхневий масив нанокластерів, що яскраво ілюструється СТМ зображеннями на рис. 7.

На рис. 7а показана початкова наноструктура BN/Ru(0001), ідентична до рис. 5а. Далі цей зразок було витримано в молекулярному кисні (експозиція 600 L) при температурі $600 \text{ }^\circ\text{C}$, що, як видно з СТМ зображення на рис. 5б, спричинило цілковите зникнення шару BN, тобто згоряння нітриду бору в кисні. Це підтверджено також і методом ЕОС. Водночас, коли за початкову поверхню була взята система Au/BN/Ru(0001), що містила 0.5 МШ Au у вигляді нанокластерів та інтеркальованих острівців (рис. 5в), то навіть після витримки в кисні при температурі $800 \text{ }^\circ\text{C}$ на СТМ зображенні (рис. 5г) не помітно жодних ознак дезінтеграції 2D шару BN.

Методика СТМ розкриває лише мікроскопічну картину згоряння шару BN у кисні, проте не дає уявлення про перебіг цього процесу в макроскопічному

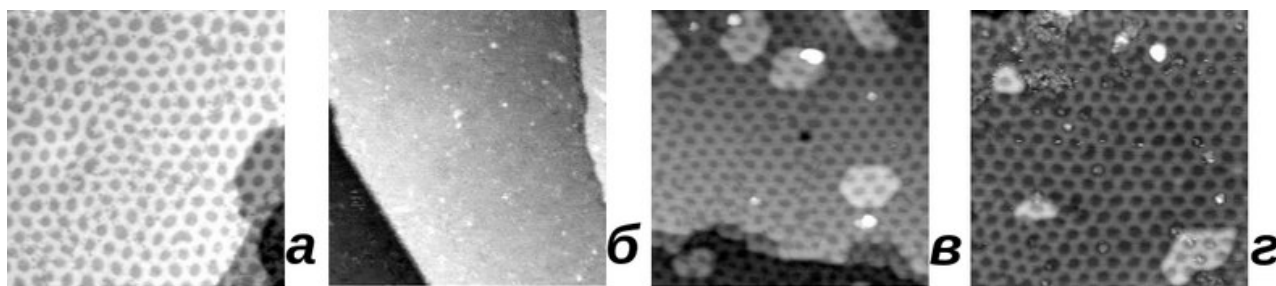


Рис. 7. СТМ зображення (поле зору 43×43 нм): а) BN/Ru(0001), напруга на зразку 1.05 В, тунельний струм 1 нА; б) BN/Ru(0001) після експозиції 600 L O₂ ($p = 1 \times 10^{-6}$ мбар, 600 °С), 0.5 В, 1 нА; в) 0.5 МШ Au/BN/Ru(0001) після витримки при 800 °С, 0.9 В, 0.5 нА; г) 0.5 МШ Au/BN/Ru(0001) після експозиції 300 L O₂ ($p = 1 \times 10^{-6}$ мбар, 800 °С), 2.5 В, 1 пА.

масштабі. У зв'язку з цим було застосовано методику МЕНЕ для візуалізації перебігу згорання BN в реальному часі у просторовому масштабі порядку десятків мкм. З отриманих результатів зроблено висновок, що цей процес розвивається у площині поверхні зразка шляхом поширення фронту хімічної реакції від місць розташування різноманітних дефектів у шарі 2D матеріалу. Це дозволило зрозуміти природу захисного ефекту субмоношарових кількостей золота щодо руйнування наноструктури BN/Ru(0001) в кисні при підвищених температурах. Він полягає в тому, що атоми Au швидко проникають у простір між Ru(0001) та BN(0001) якраз через місця розташування дефектів в останньому. При цьому деякі атоми Au заповнюють собою ці дефектні області, в певному сенсі “латаючи” дірки в шарі BN. Це сповільнює згорання 2D матеріалу в кисні, оскільки реакція між ними мала б починатися саме в місцях порушення цілісності шару BN, а наявність атомів Au блокує контакт кисню з його оголеними торцями.

В руслі комплексного дослідження стабільності нанокаталітичної системи Au/BN/Ru(0001) в кисні при підвищених температурах в підрозділі VII.3 методами СТМ та ХФЕС досліджено морфологічні та хімічні аспекти процесу окислення рутенієвої підкладки. За умови достатньої кількості кисню утворюється плівка RuO₂(110), в процесі росту якої використовується матеріал

підкладинки. Необхідні такі умови: температура 630 К, парціальний тиск кисню 3×10^{-5} мбар. Процес росту є самолімітованим: спочатку плівка оксиду досягає спонтанно наноструктурованого (а саме – наноперфорованого) стану, після чого вона насичується на товщині ~ 1 нм зі зняттям наноструктуризації (формується атомарно гладенька поверхня). Ця послідовність зміни станів аналогічна росту плівки Ві на Ge(111), який досліджено у розділі IV. Для системи RuO₂(110)/Ru(0001) це ілюструється СТМ зображеннями на рис. 8: (а) початкова неокиснена підкладинка Ru(0001), (б) наноперфорована (несуцільна) плівка RuO₂, (в) суцільна плівка з атомарно гладенькою поверхнею RuO₂(110). В цьому підрозділі продемонстровано повний цикл окиснення та відновлення поверхні Ru(0001), тобто відбувалась зміна станів (див. рис. 8а-в) спочатку в прямому, а потім і у зворотному порядку (шляхом термічної активації хімічної реакції відновлення внаслідок взаємодії з молекулами газової фази CO або HCl).

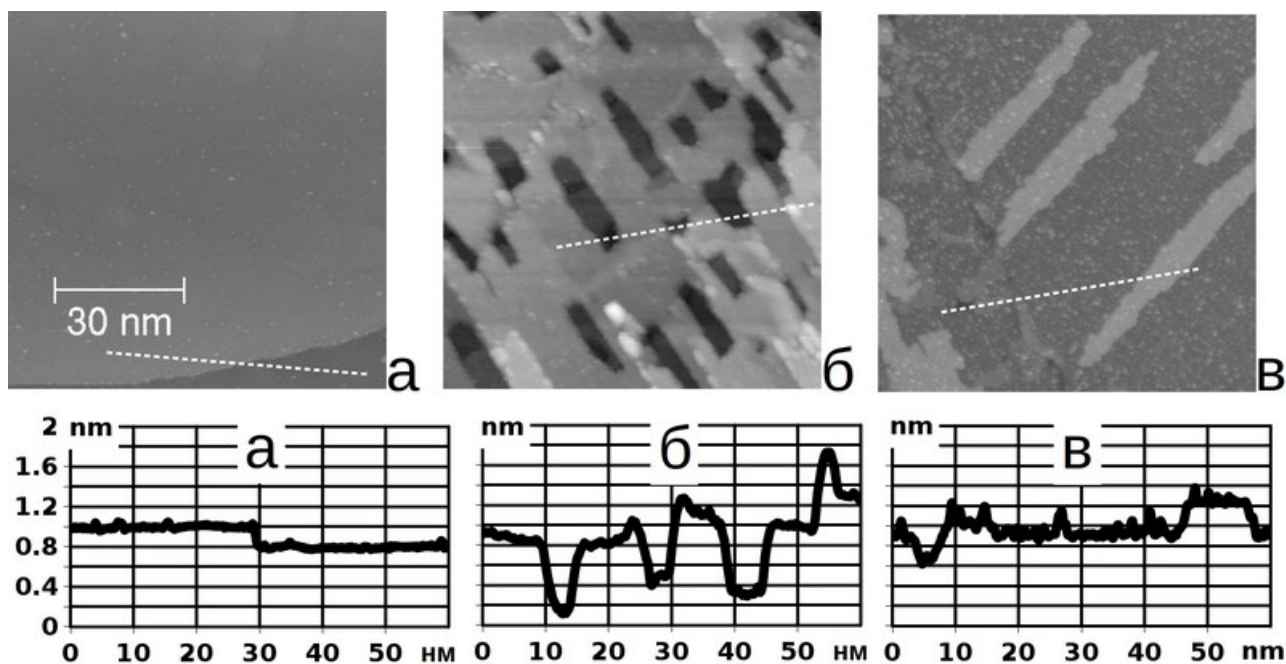


Рис. 8. СТМ зображення (розмір роля зору 86×86 нм, тунельна напруга на зразку + 1 В, тунельний струм 1 нА) поверхні зразку Ru(0001) на різних стадіях окиснення: а) до початку об'ємного окиснення; б) після окиснення при 630 К в O₂ при 3×10^{-5} мбар протягом 40 хв; в) в тих самих умовах протягом 90 хв.

Паралельно із дослідженням морфології поверхні методом СТМ в усьому діапазоні станів від металічного Ru(0001) до суцільної плівки RuO₂(110), було також здійснено й вимірювання фотоелектронних спектрів (ХФЕС), які наведено в основному тексті роботи. Ці вимірювання здійснювались як в інтегральному (за площею поверхні зразка), так і в просторово селективному режимах. В останньому випадку для збудження фотоелектронної емісії використане синхротронне Х-випромінювання. Одержано відмінну кореляцію між інтенсивністю емісії O 1s, що спостерігались за допомогою ХФЕС, та кількістю типових для доменів оксиду морфологічних особливостей, що спостерігались за допомогою СТМ.

Аналіз просторово селективних спектрів підтвердив очевидне припущення про полегшені умови проникнення атомів кисню в приповерхневий шар металу (тобто про пришвидшене утворення фази RuO₂) саме в місцях щільних скупчень сходинок металічної підкладки. Іншим типом зразків, що стали об'єктом ХФЕС дослідження, були нанозернисті плівки рутенію. Тут виявлено, що внаслідок існування первинної наноструктури в процесі окиснення утворюється просторово неоднорідна система метал-оксид з гетерогенністю в нанорозмірному масштабі (характерні довжини порядку товщини плівки, тобто менше 10 нм).

Отже, за викладеними в підрозділі результатами, зроблено такі висновки:

- Показано, що 2D нанотемплати типу BN/Ru(0001) можуть бути використані для створення масивів металічних наночастинок, зокрема Au та Pd. В системі Au/BN/Ru(0001) одержано також 2D нано-острівці Au поверх шару BN або під ним, знайдено ефект зняття наноструктуризації шару BN внаслідок інтеркаляції суцільного шару Au. В системі Au/g-C/Ru(0001) досягнуто гетерогенності поверхні в нанорозмірному масштабі та реалізовано селективну адсорбцію молекул тіольної групи на ділянках, де є плівка золота. Знайдено нову нанорозмірну реконструкцію поверхні Au(111), що виникає в плівковій системі Au/Ru(0001) внаслідок механічних напружень.

- Встановлено мезо- та мікроскопічну картину згорання наноструктурованого шару BN на підкладці Ru(0001) в молекулярному кисні при підвищених температурах та зафіксовано захисний ефект субмоношарових плівок золота щодо BN/Ru(0001). Це можна використати для створення ефективних нанорозмірних каталізаторів.
- Одержано мікроскопічну картину росту плівки RuO₂ внаслідок окиснення атомарно гладенької підкладки Ru(0001) у молекулярному кисні при підвищених температурах та ідентифіковано режими, що приводять до спонтанної наноструктуризації RuO₂ (зокрема до утворення наноперфорованої плівки оксиду). Визначено параметри наноструктуризації таких плівок та їхні зміни внаслідок взаємодії з парами CO та HCl.

В завершальному обговоренні зроблено висновок про те, що спонтанна поверхнева наноструктуризація є поширеним феноменом. Також ілюструється відсутність на даний час практично прийнятних методик “примусової” (літографічної) наноструктуризації [56] на рівні одиниць нанометрів із довільною наперед заданою геометрією, які б забезпечували суцільне покриття макроскопічних площ зразків. І хоча розробка таких методик є бажаною та вбачається неминучою для потреб багатьох перспективних нанотехнологій, варто також шукати і альтернативні можливості спонтанної (фактично – термодинамічно керованої) наноструктуризації в руслі стратегії зниження ресурсозатратності. Зокрема, такий підхід дуже доречний, якщо не вимагається створювати велику кількість неідентичних наноструктур складної та наперед заданої геометричної конфігурації (як, наприклад, в інтегральній наноелектронній схемі), а натомість необхідно досягти однорідного покриття довільно великого зразка певними структурними неоднорідностями нанометрового масштабу.

Загальні висновки до дисертаційної роботи

1. Розроблено надзвичайно доступну у виготовленні систему нанопозиціювання для сканувальних зондових мікроскопів та сформульовано універсальний вираз

для вольт-амперної характеристики сканувального тунельного мікроскопа, що включає як пружне так і непружне тунелювання.

2. Створено нові наноструктури, що спонтанно утворюються на ряді реконструйованих поверхонь напівпровідників, для всіх них запропоновано відповідні атомарні моделі, а саме: модель розріджених епітаксійних ад-димерів та глибоких інтервалів для $c(8 \times 8)$ на $\text{Si}(001)$, модель прямолінійних послідовностей комірок 2×2 або $c(2 \times 4)$ для лінійних міждоменних границь на $\text{Ge}(111)-c(2 \times 8)$, а також модель групових вакансій рест- та ад-атомів для симетричних та несиметричних кутових ям на $\text{Ge}(111)-c(2 \times 8)$.

3. В процесах росту та термічної експозиції плівки Ві на $\text{Ge}(111)-c(2 \times 8)$ класифіковано режим росту плівки (Вольмера-Вебера із подальшим згладжуванням до атомарно гладенької поверхні – “інвертований режим Вольмера-Вебера”), досягнуто режимів спонтанної 2D (в 1-му адсорбованому шарі) та 3D (від 2-го до 6-го атомних шарів) наноструктуризації, а також мікроструктуризації (після термічної експозиції при 450 K), утворення атомарно гладенької поверхні (в 1-му та 15-му адсорбованих шарах), вбудовування атомів Ві у вузли реконструйованої кристалічної ґратки підкладинки (на місця, що зазвичай заповнені т. зв. ад-атомами Ge, після термічної експозиції 450 K) та визначено характер розподілу локальної густини електронних станів для окремих атомів, вбудованих у підкладинку або адсорбованих на ній, 2D нано-острівців (напівпровідниковий) та суцільної плівки вісмутового адсорбату (металічний).

4. Створено спонтанно наноструктуровані шари графену на поверхнях напівпровідників $\text{Ge}(111)$ та $\text{SiC}(0001)$ у вигляді періодично вигнутої на субмоношарову висоту (з просторовим періодом: на германії 3.8 нм, на карбіді 2 нм) та наноперфорованої площин (тільки на карбіді кремнію, просторова періодичність 2 нм, діаметр отворів 1 нм). Запропоновано детальну атомарну модель надструктури $5,5\sqrt{3} \times 5,5\sqrt{3}-R30^\circ$ інтерфейсу графен- $\text{Ge}(111)$ з реконструйованим станом германієвої підкладинки без далекого порядку під

шаром графену та рухливістю атомів Ge в реальному часі при 300 K, що приводить до відповідних змін локальної поверхневої електронної структури.

5. Створено спонтанно наноструктуровані (у вигляді надгратки вертикального вигину) 2D суміші $(\text{BN})_x\text{C}_y$ довільної стехіометрії від чистого графену (латеральний період ~ 3 нм) до чистого нітриду бору (~ 3.2 нм) на підкладинці Ru(0001), визначено залежність морфології шару 2D матеріалу від елементного складу, зокрема встановлено ефект зняття наноструктуризації при повному перемішуванні BN та C, запропоновано атомарні моделі відповідних інтерфейсів між 2D шаром та металом, зокрема 12×12 -BN/Ru(0001) та 11×11 -C/Ru(0001), які знайшли підтвердження в розрахунках поверхневої кристалічної структури з перших принципів.

6. На прикладі створення наночастинок Au та Pd з характерними розмірами ~ 2 -4 нм продемонстровано нанотемплатну функціональність спонтанно наноструктурованої поверхні 2D-BN/Ru(0001), а в системі Au/2D-шар/Ru(0001) внаслідок термічної експозиції одержано також інтеркальовані та поверхневі 2D наноструктури золота із характерним розміром до 10 нм, що спричиняє сильний гетерогенний характер поверхні в наномасштабі. В системі BN/Au/Ru(0001) зафіксовано зняття наноструктуризації 2D шару, а в системі Au/Ru(0001) знайдено нову нанорозмірну надструктуру поверхні золота з елементарною коміркою розміром $\sim 4.6 \times 4.6$ нм.

7. В процесі росту плівки, що використовує матеріал підкладинки, внаслідок хімічної реакції із адсорбатом (O_2) досягнуто формування спонтанно наноструктурованого шару RuO_2 на підкладинці Ru(0001), визначено його морфологію (зокрема в наноперфорованому стані) та знайдено шляхи керування нею шляхом зміни параметрів росту або взаємодії із відновлюючими реагентами (CO або HCl), в т.ч. продемонстровано окислювально-відновлювальний цикл із наноструктуризацією та відновленням атомарно-гладенької поверхні.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

ПУБЛІКАЦІЇ АВТОРА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

- [1] A. Goriachko, P. V. Melnik, R. Sydorov, O. Popova, M. G. Nakhodkin, A Novel Nanopositioning System for Scanning Probe Microscopy, Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка “Радіофізика та Електроніка”, 1/2(21/22), с.33-37 (2014).
- [2] А. М. Горячко, С. П. Кулик, О. В. Прокопенко, Скануюча Зондова Мікроскопія та Спектроскопія, ВПЦ “Київський Університет” 2013, гриф надано Міністерством освіти і науки України (лист № 1/11-18264 від 27.11.13), 256 с.
http://rex.knu.ua/wp/wp-content/uploads/2017/10/Gorjachko_etal_Osnovi_SZM_part1.pdf
http://rex.knu.ua/wp/wp-content/uploads/2017/10/Gorjachko_etal_Osnovi_SZM_part2.pdf
- [3] А. М. Горячко, С. П. Кулик, П. В. Мельник, М. Г. Находкін, Нова атомарна модель нано-структурованої поверхні Si(001)-c(8×8), Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Серія “фізико-математичні науки” №4, с. 259-262 (2014).
- [4] A. Goriachko, S. P. Kulyk, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin, Scanning Tunneling Microscopy Investigation of the Si(001)-c(8x8) Nanostructured Surface, Ukrainian Journal of Physics 60, pp.148-152 (2015).
- [5] A. Goriachko, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin, New Features of the Ge(111) Surface with co-existing c(2x8) and 2x2 Reconstructions Investigated by Scanning Tunneling Microscopy, Ukrainian Journal of Physics 60, pp.1132-1142 (2015).
- [6] A. Goriachko, A. Shchyrba, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin, Experimental Investigations of Bi-Nanostructures on the Ge-Surface via Scanning Tunneling Microscopy, Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка “Радіофізика та Електроніка” 15, с. 59-61 (2011).
- [7] A. Goriachko, A. Shchyrba, S. Kulyk, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin, Initial stages of Bi/Ge(111) Interface Formation: A detailed STM study, Surface Science 605, pp. 1771-1777 (2011).

- [8] A. Goriachko, A. Shchyrba, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin, Bismuth growth on Ge(111): Evolution of morphological changes from nanocrystals to films, *Ukrainian Journal of Physics* 59, pp. 805-818 (2014).
- [9] A. Goriachko, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin, A Suggestion of Graphene/Ge(111) Structure Based on Ultra-High Vacuum Scanning Tunneling Microscopy Investigation, *Ukrainian Journal of Physics* 61, pp. 75-87 (2016).
- [10] A. Goryachko, Y. Yeromenko, K. Henkel, J. Wollweber, D. Schmeisser, The Si(001)/C₂H₂ interaction to form a buffer layer for 3C-SiC growth, *Physica Status Solidi (a)* 201, pp. 245-248(2004).
- [11] P. Hoffmann, A. Goryachko, D. Schmeisser, Oxynitrides on 4H-SiC(0001), *Materials Science and Engineering B* 118, pp. 270-274 (2005).
- [12] А. Горячко, Наноструктуризація графену на поверхні 4H-SiC(0001), *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Серія “фізико-математичні науки”* №3 с. 231-234 (2014).
- [13] A. Goriachko, Y. He, M. Knapp, H. Over, M. Corso, T. Brugger, S. Berner, J. Osterwalder, T. Greber, Self-Assembly of a Hexagonal Boron Nitride Nanomesh on Ru(0001), *Langmuir Letters* 23, pp. 2928-2931 (2007).
- [14] A. Goriachko, H. Over, Modern Nanotemplates Based on Graphene and Single Layer h-BN, *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie* 223, pp. 157-168 (2009).
- [15] A. Goriachko, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin, A. A. Zakharov, H. Over, Hexagonal C and BN superstructures on Ru(0001) and Ge(111), *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 44, pp. 129-135 (2013).
- [16] A. Kutana, A. Goriachko, Z. Hu, H. Sachdev, H. Over, B. Yakobson, Buckling Patterns of Graphene-Boron Nitride Alloy on Ru(0001), *Advanced Materials Interfaces* 60, pp. 1132-1142 (2015).
- [17] S. Berner, M. Corso, R. Widmer, O. Groening, R. Laskowski, P. Blaha, A. Schwarz, A. Goriachko, H. Over, S. Gsell, M. Schreck, H. Sachdev, T. Greber, J. Osterwalder, Boron Nitride Nanomeshes: Functionality from a Corrugated Monolayer; *Angewandte Chemie International Edition* 46, pp. 5115-5119 (2007).

- [18] A. Goriachko, Y. He, H. Over, Complex Growth of NanoAu on BN Nanomeshes Supported by Ru(0001), *Journal of Physical Chemistry C* 112, pp. 8147-8152 (2008).
- [19] A. Goriachko, A.A. Zakharov, H. Over, Oxygen-Etching of h-BN/Ru(0001) Nanomesh on the Nano- and Mesoscopic Scale, *Journal of Physical Chemistry C* 112, pp. 10423-10427 (2008).
- [20] Y. He, A. Goriachko, C. Korte, A. Farkas, G. Mellau, P. Dudin, L. Gregoratti, A. Barinov, M. Kiskinova, A. Stierle, N. Kasper, S. Bajt, and H. Over, Oxidation and Reduction of Ultrathin Nanocrystalline Ru Films on Silicon: Model System for Ru-Capped Extreme Ultraviolet Lithography Optics, *Journal of Physical Chemistry C* 111, pp. 10988-10992 (2007).
- [21] P. Dudin, A. Barinov, M. Dalmiglio, L. Gregoratti, M. Kiskinova, A. Goriachko, H. Over, Nanoscale morphology and oxidation of ion-sputtered Rh(110) and Ru(0001), *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 166-167, pp. 89-93 (2008).
- [22] A. Goriachko, H. Over, The Nanostructuring of Atomically Flat Ru(0001) upon Oxidation and Reduction, *Nanoscale Research Letters* 11:534 pp. 1-7 (2016).
- [23] A. Goriachko, H. Over, Subtle Nanostructuring of the Au/Ru(0001) Surface, *Nanoscale Research Letters* 13:203, pp.1-6 (2018).
- [24] A. Goryachko, Y. Yeromenko, K. Henkel, Y. Burkov, J. Wollweber, D. Schmeisser, XPS and AFM investigations of buffer layer between Si(100) and 3C-SiC, created by interaction with C₂H₂. European Materials Research Society Fall Meeting 2003 (Symposium A, Warsaw, Poland) on-line journal.
<http://www.science24.com/paper/866>
- [25] P. Hoffmann, A. Goryachko, D. Schmeißer, Oxynitride Growth on 4H-SiC(0001) by N₂O, *Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m. b. H. (Bessy) Annual Report 2004*, pp. 397-399.
<https://www.helmholtz-berlin.de/media/media/oea/mediathek/druckschriften/berichte/bessy/annualreport2004.pdf>
- [26] P. Hoffmann, A. Goryachko, D. Schmeißer, Improvement of Nitrogen Incorporation into Oxynitrides on 4H-SiC(0001), *Proceedings of the European*

Materials Research Society Spring Meeting 2005 (Strasbourg, France) Symposium O, P.39.

[27] P. Hoffmann, A. Goriachko, D. Schmeißer, Growth of oxynitrides on Si-rich 4H-SiC(0001), Proceedings of the German Physical Society Spring Meeting 2005, Berlin, Germany.

<https://www.dpg-verhandlungen.de/year/2005/conference/berlin/part/hl/session/26/contribution/1>

[28] A. Goriachko, Y. B. He, H. Over, BN nanomesh on Ru(0001), Proceedings of the International Conference on NANO-Structures Self-Assembling 2006, Aix-en-Provence, France.

<http://www2.im2np.fr/nanosea2006/program-tuesday.html>

[29] A. Goriachko, Y. B. He, H. Over, Self-assembly at the nanoscale: BN nanomesh and metal nanoparticles on Ru(0001) substrate, SAM-We-P-222, Proceedings of the 24th European Conference on Surface Science 2006 (Paris, France) p. 190.

[30] Y. B. He, A. Farkas, A. Goriachko, G. Mellau, C. Korte, P. Dudin, L. Gregoriatti, M. Kiskinova, H. Over, Oxidation and reduction of Ru particles and Ru nano-films supported on Mg(001), ADS-Tu-P-048, Proceedings of the 24th European Conference on Surface Science 2006 (Paris, France) p. 140.

[31] S. Berner, M. Corso, T. Brugger, R. Widmer, O. Groening, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, A. Goriachko, H. Over, S. Gsell, M. Schreck, H. Sachdev, T. Greber, J. Osterwalder, Boron Nitride Nanomesh: Functionality from a Corrugated Monolayer, NS07-Or4, Proceedings of the International Conference on Nanoscience and Technology 2007 (Stokholm, Sweden) p. 74.

[32] A. Goriachko, Nanostructured Single Layer Sheets of C and h-BN: 2D-Materials' Wonderland, Proceedings of the III International Conference "Electronics and Applied Physics" 2007 (Kyiv, Ukraine) pp. 10-11.

[33] A. Goriachko, Nanomesh formation on the 4H-SiC(0001), Proceedings of the International Scientific Conference "Physical and chemical principles of formation and modification of micro- and nanostructures" 2008 (Harkiv, Ukraine) pp. 98-100.

- [34] A. Goriachko, A. Shchyrba, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin, Investigations of Bi nanostructure growth on Ge(111)-2x8, Proceedings of the X International Young Scientists Conference on Applied Physics 2010 (Kyiv, Ukraine) pp. 76-77.
- [35] A. Goriachko, A. Shchyrba, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin, Bismuth atoms adventures on Ge(111) seen in STM, Proceedings of the Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology 2010 (Beregove, Ukraine) p. 83.
- [36] А. Горячко, А. Р. Щирба, П. В. Мельник, Н. Г. Находкин, Исследование висмутовых наноструктур на поверхности Ge(111), Тезисы II Международной научной конференции "Наноструктурные материалы - 2010: Беларусь, Россия, Украина" 2010 (Kyiv, Ukraine) с. 645.
- [37] A. Shchyrba, A. Goriachko, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin, Investigations of thin Bi films growth and nanocrystal structure on the Ge(111)-2x8 surface, Proceedings of the VI International Conference "Electronics and Applied Physics" 2010 (Kyiv, Ukraine) pp. 42-43.
- [38] A. Shchyrba, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin, A. Goriachko, Investigations of Bi nanostructure growth on Ge(111)-2x8, Proceedings of the X International Young Scientists Conference on Applied Physics 2010 (Kyiv, Ukraine) pp. 76-77.
- [39] A. Goriachko, A. Shchyrba, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin, STM Investigations of Thin Bi Films Growth on Ge(111), Proceedings of the VII International Conference "Electronics and Applied Physics" 2011 (Kyiv, Ukraine) pp. 69-70.
- [40] A. Goriachko, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin, Quantum size effect in submonolayer Bi films on Ge(111), Proceedings of the XIII International Conference on Thin Films Physics and Technology 2011 (Ivano-Frankivsk, Ukraine) p. 302.
- [41] A. Goriachko, R. Sydorov, O. Popova, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin, Bi/Ge(111) system: Investigation of adsorption and delta-doping by means of scanning tunneling microscopy, Proceedings of the XII International Young Scientists' Conference on Applied Physics 2012 (Kyiv, Ukraine) pp. 115-117.
- [42] A. Goriachko, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin, A. A. Zakharov, H. Over, Hexagonal C and BN superstructures on Ru(0001) and Ge(111), Proceedings of the

IV German-Ukrainian Symposium: Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology 2012 (Ilmenau, Germany) pp. 50-51.

[43] A. Goriachko, S.P. Kulyk, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin, H. Over, Scanning tunneling microscopy of self-assembled surface nanostructures, Proceedings of the XIII International Young Scientists' Conference on Applied Physics 2013 (Kyiv, Ukraine) pp. 113-115.

[44] A. Goriachko, H. Over, Surface Nanostructuring in the O/Ru(0001) System, Book of Abstracts of the Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology 2015 (Kyiv, Ukraine) p. 4.

[45] A. Goriachko, H. Over, The Nanostructuring of Atomically Flat Ru(0001) upon Oxidation and Reduction, Proceedings of the IV International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” NANO-2016 (Lviv, Ukraine) p. 315.

<http://www.iop.kiev.ua/~nano2016/>

[46] A. Goriachko, H. Over, Subtle long-range nanostructuring of the Au/Ru(0001) surface, Abstract book of the V International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” NANO-2017 (Chernivtsi, Ukraine) p. 412.

ПУБЛІКАЦІЇ ІНШИХ АВТОРІВ

[47] G. Binnig and D. P. E. Smith, Rev. Sci. Instr. 57, 1688 (1986).

[48] M. A. K. Zilani, H. Xu, X.-S. Wang et al, J. Phys.: Condens. Matter 20, 395003, (2008).

[49] W.S. Verwoerd, V. Nolting, P. Badziag, Surf. Sci. 241, 135 (1991).

[50] S. Hatta, Y. Ohtsubo, S. Miyamoto et al, Appl. Surf. Sci. 256, 1252 (2009).

[51] W. Chen, H. Xu, L. Liu et al, Surf. Sci. 596, 176 (2005).

[52] R. W. Olesinski, G. J. Abbaschian, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 5, 484 (1984).

[53] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha et al, Phys. Rev. B 75, 115131 (2007).

[54] T. Brugger, S. Gunther, B. Wang et al, Phys. Rev. B 79, 045407 (2009).

[55] M. Corso, W. Auwarter, M. Muntwiler et al, Science 303, 217 (2004).

[56] A. Erdmann, M. Shibuya, Adv. Opt. Techn. 4, 251 (2015).

Анотація

Горячко А. М. Сканувальна тунельна мікроскопія спонтанної наноструктуризації металічних та напівпровідникових поверхонь. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.04 – фізична електроніка. – Інститут фізики НАН України, Київ 2019.

Методами сканувальної тунельної мікроскопії, електронної Оже спектроскопії, X-променевої фотоелектронної спектроскопії, мікроскопії електронів низьких енергій, дифракції повільних електронів у надвисокому вакуумі досліджено явище спонтанної наноструктуризації поверхонь Si(001), Ge(111), SiC(0001) та Ru(0001) внаслідок взаємодії із адсорбатами: Bi, Cu, Au, Pd, C; 2D-матеріалами: C(0001), BN(0001), (BN)_xC_y; молекулами газів: O₂, C₂H₂, HCl. Створено нову систему нанопозиціонування типу хрестовиноподібний сканер для сканувальної зондової мікроскопії. Експериментально реалізовано спонтанно наноструктуровані поверхні: Si(001)-c(8×8), Ge(111)-c(2×8) з 1D ланцюжками комірок (2×2) та c(2×4) або 0D груповими вакансіями, Bi/Ge(111) в режимах 0D, 2D та 3D наноструктуризації, графен/Ge(111)-5,5√3×5,5√3, графен/SiC(0001), BN/Ru(0001)-12×12, Au/BN/Ru(0001), Pd/BN/Ru(0001), (BN)_xC_y/Ru(0001), Au/Ru(0001), Au/графен/Ru(0001), RuO₂(110)/Ru(0001). Для експериментально створених наноструктур побудовано детальні атомарні моделі та ідентифіковано рушійні сили, що спричиняють їхнє виникнення. Для систем класу (BN)_xC_y/Ru(0001), одержані експериментальні результати підтверджено проведеними розрахунками оптимізованої кристалічної структури з перших принципів.

Ключові слова: поверхня, реконструкція, наноструктура, нанотемплата, нанокластер, самозбирання, тонка плівка, метал, напівпровідник, графен, двовимірний матеріал, сканувальна тунельна мікроскопія, електронна спектро-мікроскопія, дифракція повільних електронів.

Аннотация

Горячко А. Н. Сканирующая туннельная микроскопия спонтанной наноструктуризации металлических и полупроводниковых поверхностей. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.04 – Физическая электроника. – Институт физики НАН Украины, Киев 2019.

Методами сканирующей туннельной микроскопии, электронной Оже спектроскопии, X-лучевой фотоэлектронной спектроскопии, микроскопии электронов низких энергий, дифракции медленных электронов в сверхвысоком вакууме исследовано явление спонтанной наноструктуризации поверхностей Si(001), Ge(111), SiC(0001) и Ru(0001) вследствие взаимодействия с адсорбатами: Bi, Cu, Au, Pd, C; 2D-материалами: C(0001), BN(0001), (BN)_xC_y; молекулами газов: O₂, C₂H₂, HCl. Создана новая система нанопозиционирования типа крестовиннообразный сканер для сканирующей зондовой микроскопии. Экспериментально созданы следующие спонтанно наноструктурированные поверхности: Si(001)-c(8×8), Ge(111)-c(2×8) с 1D цепочками ячеек (2×2) и c(2×4) или 0D групповыми вакансиями, Bi/Ge(111) в режиме 0D, 2D и 3D наноструктуризации, графен/Ge(111)-5,5√3×5,5√3, графен/SiC(0001), BN/Ru(0001)-12×12, Au/BN/Ru(0001), Pd/BN/Ru(0001), (BN)_xC_y/Ru(0001), Au/Ru(0001), Au/графен/Ru(0001), RuO₂(110)/Ru(0001). Для экспериментально наблюдаемых наноструктур построены детальные атомарные модели, а также идентифицированы движущие силы, вызывающие их возникновение. Для систем класса (BN)_xC_y/Ru(0001) полученные экспериментальные результаты подтверждены проведенными расчетами оптимизированной кристаллической структуры из первых принципов.

Ключевые слова: поверхность, реконструкция, наноструктура, нанотемплата, нанокластер, самосборка, тонкая пленка, металл, полупроводник, графен, двумерный материал, сканирующая туннельная микроскопия, электронная спектро-микроскопия, дифракция медленных электронов.

Abstract

Goriachko A. M. Spontaneous nanostructuring of metallic and semiconductor surfaces investigated by means of scanning tunneling microscopy. – Manuscript.

Dissertation in fulfillment of requirements of the doctor of physical-mathematical sciences degree in specialty 01.04.04 – Physical electronics. – Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv 2019.

In this dissertation a phenomenon of spontaneous surface nanostructuring (at elevated temperatures in ultra-high vacuum) is investigated by means of physical electronics techniques (scanning tunneling microscopy, electron spectro-microscopy, low energy electron diffraction). The following metal and semiconductor surfaces are considered: Si(001), Ge(111), SiC(0001), Ru(0001), as well as their interaction with the following adsorbates: Bi, Cu, Au, Pd, C or 2D-materials: C(0001), BN(0001), $(\text{BN})_x\text{C}_y$ or molecules arriving from the gas phase: O_2 , C_2H_2 , HCl.

A new fine positioning system for scanning probe microscopy named “cross-wound scanner” was designed, built and successfully tested. A new universal formula for the $I(V)$ characteristics in STM was derived, which takes into account both elastic and inelastic transport channels. A spontaneously nanostructured and simultaneously reconstructed Si(001)- $c(8\times 8)$ superstructure was experimentally obtained. New elements of spontaneous nanostructuring were found on the reconstructed Ge(111) surface: 1D chains of interdomain defects within the $c(2\times 8)$ reconstruction and 0D group vacancies of rest-atoms and ad-atoms. The growth mode of Bi on Ge(111) was experimentally identified at atomic level as Volmer-Weber type at initial stages going through 2D and 3D spontaneously nanostructured states with further deviation from any standard growth mode in the form of film’s surface smoothing. A semiconducting character of the 2D nano-islands and a metallic character of the continuous first monolayer of Bi on Ge(111) was established. An atomically clean interface between graphene and Ge(111) was realized experimentally, showing spontaneous nanostructuring in the form of $5,5\sqrt{3}\times 5,5\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ superstructure with inherent dynamic changes of the crystalline and electronic structure at 300 K in real time. Repeated cycles of spontaneous nanostructuring were experimentally

demonstrated for graphene/SiC(0001) interface in forward and reverse directions including stages with nanoperforated graphene, continuous buckled single layer graphene and multilayer graphene. Spontaneously nanostructured 2D monolayer of BN was obtained experimentally on Ru(0001) and a detailed atomic model of the 12×12 superstructure was created. The nanotemplate functionality of the given system was experimentally demonstrated by forming Au and Pd nanoclusters, as well as 2D Au nano-islands. Spontaneously nanostructured $2D-(BN)_x C_y$ mixtures of various stoichiometry and lateral scale of mixing were experimentally obtained on Ru(0001), their detailed atomic models were developed and confirmed by theoretical ab-initio calculations of the $(BN)_x C_y / Ru(0001)$ system. The Au/graphene/Ru(0001) system was experimentally realized with a heterogeneous surface at the nanoscale, while a new nanoscale surface reconstruction of Au(111) was found in the Au/Ru(0001) system. The burning of a 2D BN in oxygen at elevated temperatures was investigated experimentally both at micro- and mesoscopic scales including visualization in real time. A protecting effect of the presence of Au nanoclusters on the BN/Ru(0001) was discovered. A cycle of oxidation and reduction was experimentally realized on Ru(0001) both in forward and reverse directions. It was characterized by the following surface morphology: atomically flat Ru(0001), nanoperforated RuO_2 film and atomically flat $RuO_2(110)$. This demonstrates a possibility to control the parameters of spontaneous nanostructuring by means of interaction with CO and HCl molecules.

Keywords: surface, reconstruction, nanostructure, nanotemplate, nanocluster, self-assembly, thin film, metal, semiconductor, graphene, two-dimensional material, scanning tunneling microscopy, electron spectro-microscopy, low energy electron diffraction.