Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Інститут фізики
Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису
Примірник №___

ГОРЯЧКО АНДРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 538.911, 538.915

ДИСЕРТАЦІЯ

СКАНУВАЛЬНА ТУНЕЛЬНА МІКРОСКОПІЯ СПОНТАННОЇ НАНОСТРУКТУРИЗАЦІЇ МЕТАЛІЧНИХ ТА НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПОВЕРХОНЬ

01.04.04 фізична електроніка

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

Горячко А. М.

Науковий консультант д.ф.-м.н. академік НАНУ Находкін Микола Григорович

Київ, 2018

Анотація

Горячко А. М. Сканувальна тунельна мікроскопія спонтанної наноструктуризації металічних та напівпровідникових поверхонь. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.04 «Фізична електроніка». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Інститут фізики НАН України, Київ 2018.

В дисертації методами фізичної електроніки (основний: сканувальна тунельна мікроскопія, допоміжні: електронна мікро-спектроскопія, дифракція повільних електронів) експериментально досліджено явище спонтанної (самочинної, саморганізаційної) наноструктуризації поверхонь напівпровідників та металів при підвищених температурах у надвисокому вакуумі: Si(001), Ge(111), SiC(0001), Ru(0001), внаслідок взаємодії із адсорбатами: Bi, Cu, Au, Pd, C та 2D-матеріалами: C(0001), BN(0001), $(BN)_xC_y$, а також із молекулами газів: O_2, C_2H_2, HCl.

Створено нову систему тонкого позиціонування для сканувальної зондової мікроскопії, що отримала назву “хрестовиноподібний сканер”, та може бути практично впроваджена в Україні у серійне виробництво сканувальних зондових мікроскопів або систем зондової нанолітографії або ж виготовлена у лабораторних умовах з метою зниження собівартості експериментальних досліджень наноструктурованих поверхонь методами фізичної електроніки. Одержано нову універсальну формулу для тунельного струму, що враховує як пружні так і непружні канали тунелювання з однаковим рівнем математичної абстракції, та може бути використаною як для створення робочих гіпотез з метою якісної інтерпретації даних сканувальної тунельної спектроскопії наноструктурованих поверхонь так і для точного розрахунку тунельного струму з перших принципів із урахуванням

локалізованих фононних мод досліджуваного зразка.

Експериментально одержано самочинно наноструктуровану та одночасно реконструйовану поверхню Si(001)-c(8×8), а на реконструйованій поверхні Ge(111) знайдено її нові наноструктурні елементи: 1D (1-вимірні) ланцюжки міждоменних дефектів реконструкції c(2×8) та 0D (0-вимірні) групові вакансії рест- та ад-атомів. Для всіх цих наноструктур створено детальні атомарні моделі, що характеризуються гетерогенністю в наномасштабі. Ці поверхні можуть знайти практичне використання як нові нанотемплати для створення регулярних та нерегулярних масивів кластерів або молекул.

Вперше експериментально на атомному рівні ідентифіковано режим росту плівки Bi на Ge(111) як режим Вольмера-Вебера на початковому етапі зі стадіями спонтанної 2D (2-вимірної) та 3D (3-вимірної) наноструктуризації та подальшим відхиленням від стандартних режимів росту у вигляді згладжування поверхні плівки, а також заміщення атомів Ge одиночними атомами Bi у зовнішньому атомному шарі підкладинки. Встановлено напівпровідниковий характер 2D нано-острівців Bi та металічний характер суцільного 1-го моношару плівки Bi на Ge(111). Отримані результати можуть мати практичне значення для технологічних процесів виготовлення перспективних елементів наноелектроніки, що будуть включати в себе інтерфейс Bi/Ge в наноструктурованому або атомарно гладенькому стані чи у вигляді дельта-легованої структури.

Вперше створено атомарно чистий інтерфейс між графеном та Ge(111) на якому експериментально виявлено самоорганізацію наноструктури у вигляді надгратки $5{,}5\sqrt{3}\times5{,}5\sqrt{3}-R30$, що характеризується динамічними змінами кристалічної та електронної структури при 300° К в реальному часі. Вперше експериментально продемонстровано можливість неоднократних циклів спонтанної наноструктуризації інтерфейсу графен/SiC(0001) в прямому та реверсивному напрямках, що включає стадії, на яких є присутніми: нано-перфорований графеновий шар, суцільний графеновий шар із регулярним вигином по висоті та багатошарове графенове покриття. В усіх цих випадках практичне значення полягає

у формулюванні рецептур технологічних процесів створення нового підкласу контактів Шоткі (графен-напівпровідник), який у свою чергу може бути складовою частиною перспективних приладів нано-(опто)-електроніки.

Вперше на підкладці Ru(0001) у вигляді монокристалу або плівки експериментально одержано спонтанно наноструктуровані 2D шари BN, побудовано атомарну модель надструктури 12×12-BN/Ru(0001) та встановлено рушійні сили її самоорганізації, продемонстровано нанотемплатні властивості системи BN/Ru(0001) на прикладі створення нанокластерів Au та Pd, 2D нано-острівців Au поверх шару BN або під ним. Практична цінність цієї групи результатів полягає в розробці фізичних основ технології формування нанотемплат для широкого класу вторинних наноструктур у вигляді регулярних масивів спеціалізованих молекул або кластерів в галузі нанокаталізу, метаматеріалів, біологічно сенсибілізованих поверхонь тощо.

Вперше експериментально одержано самочинно наноструктуровані 2D суміші $(BN)_xC_y$ різної стехіометрії та просторового масштабу перемішування на підкладинці Ru(0001), визначено характерні для них типи морфології та параметри наноструктуризації, запропоновано та підтверджено теоретичними розрахунками з перших принципів детальні атомарні моделі інтерфейсів $(BN)_xC_y$/Ru(0001). Ці результати можуть бути використані на практиці з метою керування фізико-хімічними властивостями 2D-матеріалу шляхом можливої неперервної зміни його хімічного складу, формуючи фізичні основи технології 2D-наноелектроніки з металічними, напівпровідниковими та ізолюючими ділянками в межах суцільного шару товщиною 1 L (Ленгмюр).

Вперше в системі Au/графен/Ru(0001) досягнуто гетерогенності поверхні в нанорозмірному масштабі, а в плівковій системі Au/Ru(0001) знайдено новий нанорозмірний тип реконструкції поверхні Au(111). Практична цінність нових структур може полягати у їхньому використанні в якості нових нанотемплат для просторово селективної адсорбції, регулярних масивів вторинних наноструктур або молекулярної функціоналізації поверхонь.

Вперше експериментально візуалізовано, в т.ч. й у реальному часі, мікро- та

мезо-скопічну динаміку згоряння 2D-матеріалу (BN) в атмосфері кисню при підвищених температурах, продемонстровано ефект покращення термічної стійкості нанотемплати BN/Ru(0001) в атмосфері O_2, внаслідок присутності нанокластерів Au, що може бути практично корисним для створення реальних систем нанокаталізу.

Вперше на атомному рівні візуалізовано окислювально-відновлювальний цикл на поверхні Ru(0001), як в прямому так і реверсивному напрямках, що включає стадії атомарно гладенького Ru(0001), наноперфорованої плівки RuO_2 та атомарно гладенької плівки RuO_2(110), продемонстровано можливості керування параметрами спонтанно зформованої наноструктури шляхом взаємодії з молекулами CO та HCl. Практична цінність результату полягає в розробці фізичних основ технології створення перспективних нанотемплат на основі гетерогенності типу метал/окис.

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

Annotation

Goriachko A. M. Spontaneous nanostructuring of metallic and semiconductor surfaces investigated be means of scanning tunneling microscopy. – Qualification scientific work copyrighted as manuscript.

Dissertation in fulfillment of requirements of the doctor of physical-mathematical sciences degree in specialty 01.04.04 «Physical electronics». – National Taras Shevchenko university of Kyiv, Institute of physics of the National Academy of Sciences

of Ukraine, Kyiv 2018.

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 micro-spectroscopy, 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 and 2D-materials: C(0001), BN(0001), $(BN)_xC_y$, 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. It can be introduced into manufacturing of scanning probe microsopes or nanolithography systems in Ukraine or utilized in research laboratories to drastically decrease the costs of experimental invesigations of nanostructured surfaces by means of physical electronics techniques. A new universal formula for the tunneling current was derived, which takes into account both elastic and inelastic transport channels, treating them at an equal level of mathematical abstraction. It can be used for building of hypothetical models in simple qualitative interpretation of scanning tunneling spectroscopy results obtained on nanostructured surfaces or for exact ab-initio calculations of the tunneling current including localized phonon modes of an investigated sample.

A spontaneously nanostructured and simultaneously reconstructed Si(001)-c(8×8) 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(2×8) reconstruction and 0D group vacancies of rest-atoms and ad-atoms. Detailed atomic models were built for all the above-mentioned nanostructures.

The growth mode of Bi on Ge(111) was experimentally identified for the first time 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 smoothening. Also, an incorporation of Bi atoms into the uppermost atomic layer of Ge is experimentally demonstrated. Concerning electronic properties, a semiconducting character of the 2D nano-islands and a metallic character of the continuous first monolayer of Bi on Ge(111) was established. The given results will presumably be of practical meaning for technological processes in manufactiring of perspective nanoelectronic devices including the Bi/Ge interface in atomically smooth or nanostructured or delta-doped state.

An atomically clean interface between graphene and Ge(111) was realized experimentally for the first time, showing spontaneous nanostructurization in the form of $5{,}5\sqrt{3}\times5{,}5\sqrt{3}-R30$ 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 nano-perforated graphene, continuos buckled single layer graphene and multi-layer graphene. The practical significance of obtained results consists of formulating technological recipes for creation of new class of Schotky contacts (graphene-semiconductor), which can be an integral part of perspective nano(opto)electronic devices.

Spontaneously nanostructured 2D monolayer of BN was obtained experimentally for the first time both on single crystall and thin film Ru(0001) substrates. A detailed atomic model of the 12×12-BN/Ru(0001) superstructure was created and the driving force of the nanostructuring clearly established. The nanotemplate functionality of the given system was experimentally demonstrated by forming Au and Pd nanoclusters, as well as 2D Au nano-islands below (intercalated) and above the BN layer. This can be of practical importance as a physical basis of nanotemplate technology for a wide range of secondary nanostructures in the form of regular arrays of specialized molecules or clusters in the field of nanocatalysis, metamaterials, biologically sensibilized surfaces, etc.

Spontaneously nanostructured 2D-$(BN)_xC_y$ mixtures of various stechiometry and lateral scale of mixing were experimentally obtained on the Ru(0001) substrate. All

major types of morphology and nanostructuring parameters of the 2D layer were determined, their detailed atomic models were developed and confirmed by theoretical ab-initio calculations of the $(BN)_xC_y$/Ru(0001) system. The given results are of practical importance for controlling the physical-chemical properties of the 2D material by means of continuously changing its chemical composition, thus building a physical foundation of the 2D-nanoelectronics technology with metallic, semiconducting and insulating sections being parts of a continuous single atomic layer of material.

The Au/graphene/Ru(0001) system was experimentally realized with a hetereogeneous surface at the nanoscale, while a new nanoscale surface reconstruction of Au(111) was found in the Au/Ru(0001) system. These results can be practically important in the area of nanotemplates for laterally selective adsorbtion, regular arrays of secondary nanostructures or molecular functionalization of surfaces.

The burning of a 2D material (BN) in oxygen at elevated temperatures was investigated experimentallyboth at micro- and meso-scopic scales including visualization in real time. A protecting effect of the presence of Au nanoclusters on the BN/Ru(0001) was discovered, increasing the thermal stability of the given nanostructure in a chemically agressive gaseous environment, which can be of great practical importance for real nanocatalytic systems.

A cycle of oxidation and reduction was experimentally realized on Ru(0001) both in forward and reverse directions providing visualization of surface morphology on atomic scale, including atomically flat Ru(0001), nanoperforated RuO_2 film and atomically flat RuO_2(110), demonstrating a possibility to control the parameters of spontaneous nanostructuring by means of interaction with CO and HCl molecules. The practical meaning of these findings can be in forming a physical foundation for the perspective nanotemplate technology based on surface heterogenity of the metal/oxide type.

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.

Список наукових статей / Scientific papers list

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, 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).
3. 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).
4. 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).
5. 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).
6. 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).
7. 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).
8. 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).

9. A. Goryachko, Y. Yeromenko, K.Henkel, J. Wollweber, D. Schmeisser, The Si(001)/C_2H_2 interaction to form a buffer layer for 3C-SiC growth, Physica Status Solidi (a) 201, pp. 245-248(2004).

10. P. Hoffmann, A. Goryachko, D. Schmeisser, Oxynitrides on 4H-SiC(0001), Materials Science and Engineering B 118, pp. 270-274 (2005) .

11. А. Горячко, Наноструктуризація графену на поверхні 4H-SiC(0001), Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевеченка, Серія “фізико-математичні науки” №3 с. 231-234 (2014).

12. 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).

13. A. Goriachko, H. Over, Modern Nanotemplates Based on Graphene and Single Layer h-BN, Zeitschrift fuer Physikalische Chemie 223, pp. 157-168 (2009).

14. 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).

15. 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).

16. 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).

17. 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).

18. 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).
19. 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).
20. 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).
21. A. Goriachko, H. Over, The Nanostructuring of Atomically Flat Ru(0001) upon Oxidation and Reduction, Nanoscale Research Letters 11:534 pp. 1-7 (2016).
22. A. Goriachko, H. Over, Subtle Nanostructuring of the Au/Ru(0001) Surface, Nanoscale Research Letters 13:203, pp.1-6 (2018).

Навчальний посібник / Textbook

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. Електронна версія в двох частинах знаходиться в режимі вільного доступу за web-адресами:
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

Зміст

Перелік умовних позначень.....15
Вступ.....16
Розділ I. Спонтанна наноструктуризація та мікроскопія поверхонь твердих тіл: огляд літературних джерел.....30
I.1. Методи фізичної електроніки в дослідженнях морфології наноструктурованих поверхонь.....30
I.2. Наноструктуризація поверхонь внаслідок реконструкції.....41
I.3. Наноструктуризація плівки адсорбату на підкладинці.....49
I.4. Наноструктуризація 2-вимірних матеріалів на підкладинках.....55
I.4.1. Графен, як історично перший 2-вимірний матеріал.....55
I.4.2. Графен на металічних підкладинках.....58
I.4.3. Графен на напівпровідникових підкладинках.....62
I.4.4. Споріднені із графеном 2-вимірні матеріали.....66
I.5. Наноструктуровані 2-вимірні матеріали як нанотемплати.....68
I.6. Наноструктуризація поверхні в результаті хімічної реакції із адсорбатом.....72
Висновки до розділу I.....75
Розділ II. Новітні експериментальні та теоретичні аспекти СТМ методики.....77
II.1. Нова оригінальна система нанопозиціонування СТМ-зонду.....77
II.1.1. Будова та принцип дії хрестовиноподібного сканера.....77
II.1.2. Результати тестування експериментального макету.....83
II.1.3. Заключні ремарки.....90
II.2. Універсальний формалізм тунельного струму з урахуванням пружних та непружних процесів.....92
II.2.1. Постановка квантово-механічної задачі.....92
II.2.2. Тунельний струм в 1-му порядку теорії збурень.....95
II.2.3. Заключне бачення та подальші перспективи.....101

Висновки до розділу II.....104
Розділ III. Наноструктури на реконструйованих поверхнях Si(001) та Ge(111).....104
III.1. Нова атомарна модель реконструкції Si(001)-c(8×8).....104
III.1.1. Експериментальні умови одержання реконструкції Si(001)-c(8×8)....105
III.1.2. Результати СТМ досліджень надструктури Si(001)-c(8×8).....106
III.1.3. Атомарна модель наноструктурованої поверхні Si(001)-c(8×8).....114
III.1.4. Наноструктурована поверхня Si(001) – бачення та перспективи.....118
III.2. Нові наноструктурні особливості реконструйованої поверхні Ge(111).....121
III.2.1. Експериментальні умови одержання реконструйованої поверхні Ge(111).....122
III.2.2. Базові реконструкції Ge(111)-c(2×8) та Ge(111)-2×2.....122
III.2.3. Одновимірні ланцюжки комірок 2×2 на поверхні Ge(111)-c(2×8).....126
III.2.4. Ge(111)-2×2 та кутові ями.....132
III.2.5. Групові вакансії ад-атомів та рест-атомів на Ge(111).....136
III.2.6. Заключне обговорення.....139
Висновки до розділу III.....141
Розділ IV. Наноструктуровані плівки Bi на підкладинці Ge(111).....142
IV.1. Основні види морфології та наноструктуризація плівки в системі Bi/Ge(111).....143
IV.1.1. Експериментальна реалізація досліджень Bi/Ge(111).....143
IV.1.2. Ріст плівки Bi до 15 МШ на Ge(111)-c(2×8) при 300 ºК.....145
IV.1.3. Вплив термічної експозиції на Bi/Ge(111) при 450 ºК.....154
IV.1.4. Наноструктуризація та морфологія 1-го атомного шару Bi/Ge(111).....159
IV.1.5. Обговорення одержаних результатів.....165
IV.2. Електронна структура інтерфейсу Bi/Ge(111).....167
IV.2.1. Електронна структура адсорбатів Bi на площині атомів Ge.....167
IV.2.2. Атоми Bi вбудовані у поверхневу кристалічну гратку Ge(111).....175
IV.2.3. Нано- та електронна структура Bi/Ge(111) – заключні ремарки.....182

Висновки до розділу IV.....184
Розділ V. Різновиди наноструктурованого графену на
напівпровідникових підкладинках Ge(111) та SiC(0001).....186
V.1. Наноструктуризація періодичного вигину 2D площини g-C/Ge(111).....188
V.1.1. Експериментальна реалізація досліджень g-C/Ge(111).....188
V.1.2. 2D поверхневий шар на Ge(111).....189
V.1.3. Вольт-залежна СТМ 2D поверхневого шару.....193
V.1.4. Атомарна модель системи 2D/Ge(111).....200
V.1.5. Графен/Ge(111) – заключні ремарки.....209
V.2. Графен та його наноструктуровані форми в системі Si-C.....210
V.2.1. Експериментальна частина – осадження графену
на Si(001) та SiC(0001).....210
V.2.2. ХФЕС поверхонь C/Si(001) та C/SiC(0001).....212
V.2.3. СТМ поверхні C/SiC(0001).....218
V.2.4. Графен/Si & графен/SiC – заключні положення та перспективи.....225
Висновки до розділу V.....227
Розділ VI. Графен, 2D-BN та їхні суміші на Ru(0001).....228
VI.1. Наноструктурований 2D-BN на Ru(0001).....229
VI.1.1. Експеримент: осадження h-BN на підкладинці
Ru(0001) та його дослідження.....229
VI.1.2. Наноструктурований інтерфейс BN/Ru(0001).....231
VI.1.3. Наносітка h-BN/Ru(0001) – заключні ремарки.....246
VI.2. Наноструктуровані інтерфейси 2D-$(BN)_xC_y$/Ru(0001)
довільної стехіометрії.....249
VI.2.1. Експериментальні аспекти створення
2D сумішей $(BN)_xC_y$/Ru(0001).....249
VI.2.2. 2D: Нітрид бору, графен та їхні суміші на підкладинці Ru(0001).....250
VI.2.3. 2D-$(BN)_xC_y$/Ru(0001) – заключення та подальші перспективи.....263
Висновки до розділу VI.....265

Розділ VII. Мезо- та наноскопічні аспекти взаємодії металів та газів з поверхнями 2D-$(BN)_xC_y$/Ru(0001).....266
VII.1. Нанотемплатні властивості систем 2D-$(BN)_xC_y$/Ru(0001).....267
VII.1.1. Експериментальне приготування систем Me/2D-$(BN)_xC_y$/Ru(0001) та їхнє дослідження.....267
VII.1.2. Вторинні наноструктури в системі Me/2D-$(BN)_xC_y$/Ru(0001).....268
VII.1.3. Шаруваті наноструктуровані системи Me/2D-$(BN)_xC_y$/Ru(0001) – узагальнення та перспективи.....288
VII.2. Взаємодія наноструктурованих поверхонь 2D-BN/Ru(0001) та Au/2D-BN/Ru(0001) із молекулярним киснем.....289
VII.2.1. Експеримент – дослідження Me/2D-BN/Ru(0001) + O_2 в нано- та мезо-скопічному масштабах.....290
VII.2.2. Мікроскопія процесу згоряння моношару BN в молекулярному кисні.....291
VII.2.3. Горіння 2D шару BN в молекулярному кисні – заключні ремарки....301
VII.3. Спонтанно наноструктурована плівка RuO_2/Ru(0001).....302
VII.3.1. Експериментальні особливості дослідження системи Ru(0001)+O_2..303
VII.3.2. Наноструктурні аспекти взаємодії Ru(0001) + O_2.....304
VII.3.3. Наноструктурована система RuO_2(110)/Ru(0001) – – заключні положення.....321
Висновки до розділу VII.....322
Завершальне обговорення та висновки.....324
Список використаних джерел.....332
Додаток А.....345

Перелік умовних позначень

1D – одновимірний (від англ.1-dimensional);

2D – двовимірний (від англ. 2-dimensional);

3D – тривимірний (від англ. 3-dimensional);

АСМ – атомно-силова мікроскопія;

ДПЕ – дифракція повільних електронів;

еВ – електрон-Вольт;

ЕОС – електронна Оже-спектроскопія;

МЕНЕ – мікроскопія електронів низьких енергій;

мкм – мікрометр;

МШ – моношар;

нм – нанометр;

СТМ – сканувальна тунельна мікроскопія;

СТС – сканувальна тунельна спектроскопія;

ХФЕС – Х-променева фото-електронна спектроскопія;

L – Ленгмюр (англ. Langmuir);

Вступ

Темою даного дисертаційного дослідження є спонтанна наноструктуризація поверхонь металів та напівпровідників. Називатимемо її також самочинною наноструктуризацією або ж самоорганізацією поверхневих наноструктур. Утворені в результаті такого процесу наноструктуровані поверхні є важливою формою організації речовини, що займають проміжну нішу між атомарно гладенькими поверхнями та дисперсіями наночастинок (рис. 1а-в). Вони становлять значний інтерес для різноманітних наукових дисциплін із постійно зростаючим значенням для сучасних технологій. Це пояснюється новими якостями таких поверхонь у порівнянні із ідеальними атомарно гладенькими гранями (рис. 1а) монокристалів тих самих речовин. В подальшому, будемо вважати наноструктурованою таку поверхню (рис. 1б), що характеризується відхиленнями геометрії та/або кристалічної структури та/або хімічного складу від атомарно гладкої кристалічно впорядкованої та хімічно гомогенної поверхні, при латеральних (тобто в проекції на ідеальну площину, що апроксимує актуальну поверхню найкращим чином) розмірах таких відхилень в діапазоні ~ 10^{-9}-10^{-8} м. На відміну від тривіального конгломерату наночастинок (рис. 1в), наноструктурована поверхня є механічно цілістним об’єктом, що не потребує додаткового субстрата (тримача, основи тощо) для вивчення або застосування нанорозмірних неоднорідностей.

а) б) в)

Рис. 1. Схематичне зображення поверхонь та наночастинок в атомному масштабі (точки позначають окремі атоми). а) атомарно гладенькі тераси та одноатомні сходинки; б) наноструктурована поверхня; в) сукупність окремих наночастинок.

Поява нових властивостей при переході від ідеально гладенької до наноструктурованої поверхні відбувається в першу чергу за рахунок квантового розмірного ефекту в межах нанорозмірних неоднорідностей, що дає зміну електронної структури у приповерхневому шарі зразка, відповідно тягнучи за собою зміну електричних, магнітних, емісійних, оптичних властивостей тощо, а також характеристик взаємодії із електромагнітним випромінюванням та потоками елементарних частинок, атомів, іонів, молекул. Виходячи з цього, можна вважати наноструктуровані поверхні предметом вивчення фізичної електроніки, які мають перспективи застосування в новітніх технологіях наноелектроніки, наноспінтроніки та нанофотоніки. Достатньо зважити хоча б на той очевидний факт, що за інших рівних умов, найефективнішим електронним емітером є саме глибоко наноструктурована поверхня (через локальне підсилення електричного поля на викривлених ділянках поверхні із радіусом заокруглення порядку одиниць нм). Загалом же, фізична електроніка має багатостороннє відношення до проблеми наноструктуризації поверхні. Адже пряме спостереження нанометрових об’єктів, а також їхнє вичерпне дослідження (форма, атомна структура, різноманітні локальні фізичні властивості) є виключно можливим саме завдяки дослідницьким методам фізичної електроніки, таким як електронна мікроскопія та сканувальна тунельна мікроскопія.

Окрім зміни електронної структури, наноструктуризація поверхні спричиняє також і зміну хімічних властивостей зразка, внаслідок появи великої кількості атомів із координацією нижчою ніж у об’ємі (іншими словами внаслідок великої поверхневої густини обірваних зв’язків). Наноструктуровані поверхні можуть використовуватись в якості каталізаторів або субстратів для самозбирання впорядкованих молекулярних шарів. Цікаво, що в останньому випадку, висока реакційна здатність поверхні щодо молекул певного типу визначається не лише хімічним складом але і комплементарністю форм-факторів конкретної молекули та нанорозмірних неоднорідностей поверхні. Така специфіка відкриває широкі можливості для застосування наноструктурованих поверхонь в наносенсориці і

зокрема в біосенсориці, оскільки розмір більшості біологічних молекул лежить якраз в нанометровому діапазоні, а їхня просторова форма є базовою характеристикою молекули наряду із хімічним складом. Отже, в даному контексті можна вести мову не тільки про особливі хімічні властивості але також і про специфічні біологічні властивості поверхні, що з'являються внаслідок наноструктуризації. Вони можуть проявлятися у яскраво вираженій селективності (фобності або фільності) наноструктурованого субстрату до тих чи інших біологічних молекул, що природньо відкриває значні перспективи у галузі нанобіотехнології.

Все вищезазначене є надзвичайно загальним окресленням ролі наноструктурованих поверхонь у найрізноманітніших галузях сучасних та перспективних технологій. Проте вже з цього стає очевидною важливість дослідження як самих цих об'єктів, так і способів їхнього створення, зокрема найменш ресурсомістких. Концептуально, процеси наноструктуризації можна розділити на два загальних класи, а саме: "примусові" та спонтанні. "Примусова" наноструктуризація відбувається внаслідок впливу на поверхню просторово неоднорідних зовнішніх факторів (потоків частинок, електромагнітного випромінювання, механічних впливів), тобто по суті є тим чи іншим різновидом нанолітографії. Основні проблеми пов'язані з таким підходом полягають в необхідності величезних капіталовкладень для створення відповідного нанолітографічного обладнання. Окрім цього, в разі непаралельного створення наноструктур на поверхні підкладинки (як у зондовій літографії) абсолютно нереалістичною виявляється однорідна наноструктуризація макроскопічних ділянок поверхні зразка. На противагу нанолітографії, самочинна наноструктуризація відбувається внаслідок досягнення мінімуму (часто не глобального, а лише локального) вільної енергії в системі приповерхневий шар зразка – зовнішнє середовище (останнім в багатьох випадках є надвисокий вакуум). В такому випадку, завдання, що полягає в наноструктуризації поверхні на макроскопічній площі, не вимагає надзвичайно ресурсомісткого процесу створення комплексу

нанолітографічного обладнання, а натомість вимагає інтелектуальномісткого пошуку вдалої комбінації хімічного складу поверхні та зовнішнього середовища із відповідними термодинамічними умовами технологічного процесу. В цьому й полягає сутність наукової проблеми одержання спонтанно наноструктурованої поверхні певної наперед заданої речовини.

Важливим є розуміння непродуктивності протиставлення літографічних підходів нелітографічним в процесі розвитку сучасних нанотехнологій. Обидва підходи мають свої специфічні ніші застосування. Так, нанолітографія є незамінною у разі необхідності створення наноструктур довільної та наперед заданої геометричної конфігурації (наприклад при створенні наноелектронних схем). З іншого боку, застосування спонтанної наноструктуризації виглядає більш доречним для створення однорідних масивів ідентичних (або подібних) наноструктур на площах, що на багато порядків перевищують ту, яку займає одиночний елемент масиву. Як приклад, можна знову ж таки згадати наноструктуровані електронні емітери для одержання надвисоких струмів емісії. Вбачається оптимальним комплементарне поєднання обох класів поверхневої наноструктуризації в перспективних нанотехнологіях, з метою оптимізації затрат на виготовлення високоінтегрованих пристроїв нано- електроніки, спінтроніки, фотоніки, каталізу, біосенсорики та ін.

Виходячи з вищенаведеного, було окреслено мету даної дисертаційної роботи: створення шляхом самоорганізації нових різновидів наноструктур на поверхнях зразків, які могли бути атомарно чистими підкладинками, або системами плівка-підкладинка, та експериментальна верифікація наявності цих наноструктур методами фізичної електроніки. Відповідно до цього було сформульовано наступні конкретні завдання роботи: пошук умов спонтанного виникнення та візуалізація нових наноструктур на атомарно чистих поверхнях технологічно важливих напівпровідників Si(001) та Ge(111); а також в системах плівка-підкладинка: Bi/Ge(111), графен(g-C)/Ge(111), g-C/SiC(0001), $(BN)_xC_y$/Ru(0001) де $0<x<1$, $y=1-x$, Au/$(BN)_xC_y$/Ru(0001), Pd/$(BN)_xC_y$/Ru(0001), Au/Ru(0001) та RuO_2/Ru(0001). У

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

Основна цінність СТМ для дослідження наноструктурованих поверхонь полягає у високій просторовій роздільній здатності. Так, якщо зонд являє собою вістря певної пірамідальної форми з одиночним атомом на вершині, а також за умови достатньо низького рівня шуму в п'єзоприводах та під'єднаних до них електричних колах, можна очікувати роздільної здатності на рівні 0.1 нм в площині поверхні (координати x, y) та 0.01 нм в перпендикулярному напрямку (координата z). Такі показники фактично означають атомну роздільну здатність, тобто можливість спостереження топографії поверхні із рівнем деталізації аж до атомарної структури речовини. На відміну від трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ – інший дослідницький метод фізичної електроніки із атомною роздільною здатністю, проте який дає зображення одночасно усієї кристалічної гратки досліджуваного зразку) СТМ є чутливим до атомарної структури лише декількох атомних шарів безпосередньо біля та на поверхні зразка. Основними вимогами до зразка в СТМ є електрична провідність та відсутність нерівномірностей у вертикальному напрямі більше за певне критичне значення (як правило порядку мікрометрів). Не вимагається ніякої ресурсомісткої спеціальної обробки зразку (на кшталт утоньшення для ТЕМ). Таким чином, саме СТМ було обрано основним науковим методом дослідження в даній дисертаційній роботі, як такого, що найкраще підходить для якнайдетальнішого розкриття топографії наноструктурованих поверхонь. Одержані в роботі СТМ зображення поверхонь вищеперерахованих зразків давали змогу пересвідчитись у наявності поверхневих наноструктур, а відтак зробити висновок про успішність обраної процедури самочинної наноструктуризації. Окрім того, ці зображення використовувались для визначення геометричної форми наноструктурних утворень із точністю на рівні окремих атомів.

Окрім основного, в роботі було використано декілька допоміжних наукових

методів дослідження, що також належали до експериментальних методів фізичної електроніки. Зокрема, для аналізу елементного складу поверхні з точністю до декількох атомних процентів було застосовано такі методи як електронна Оже спектроскопія (ЕОС) та Х-променева фото-електронна спектроскопія (ХФЕС), причому остання також і для аналізу хімічного стану елементів в приповерхневій області досліджуваних зразків. За допомогою цих двох методик було одержано відповідну інформацію про поверхневий атомний шар а також декілька атомних шарів безпосередньо під поверхнею, що є надзвичайно корисним доповненням до результатів СТМ експериментів. Це давало можливість контролювати атомарну чистоту поверхні підкладинок Si(001), Ge(111), SiC(0001) та Ru(0001) перед початком та після завершення самочинної наноструктуризації, а також чистоту та кількість нанесеного на підкладинку адсорбату (O, C, BN, Pd, Au, Bi).

Інша комплементарна до СТМ методика, яка використана в роботі – дифракція повільних електронів (ДПЕ) в діапазоні енергій від одиниць до сотень еВ (електрон-Вольт). ДПЕ, яка також належить до арсеналу методів фізичної електроніки, дозволяє ефективно фіксувати наявність просторової періодичності (в діапазоні долей або одиниць нм) в структурі приповерхневої області зразка товщиною декілька атомних шарів (так само як і СТМ, ХФЕС та ЕОС). Таким чином, дана методика дозволяє виявляти поверхневу наноструктуризацію у випадку, якщо остання має просторово періодичний характер. В роботі за допомогою ДПЕ було зафіксовано поверхневі надструктури із періодичністю в діапазоні від 3 нм до 4 нм в системах BN/Ru(0001) та Au/BN/Ru(0001), виходячи з порівняння їхніх дифракційних картин із одержаними на поверхнях Ru(0001) та O/Ru(0001), які не були наноструктурованими.

Нарешті, комплементарною до СТМ у часовому вимірі є методика мікроскопії електронів низьких енергій (МЕНЕ, в англомовній літературі LEEM – low energy electron microscopy). Діапазон енергій електронів, що використовує МЕНЕ, охоплює одиниці та десятки еВ (це обумовлює винятково поверхневий характер їхньої взаємодії зі зразком), режим одержання зображення широкопольний

(не сканувальний), що дає можливість відслідковувати зміни стану поверхні на усій досліджуваній ділянці в реальному часі. Узагальнено можно стверджувати, що методика МЕНЕ дає зображення із роздільною здатністю порядку 5 нм, яке відображає розподіл коефіцієнту відбиття електронів в площині поверхні, та залежить складним чином від цілої низки факторів, таких як: кристалічна структура, елементний склад, електронна структура, наявність забруднень тощо. Це ускладнює інтерпретацію МЕНЕ зображень, проте дає можливість фіксувати сам факт наявності певних поверхневих наноструктур та відслідковувати динаміку їхніх змін. Зокрема, в даній роботі було отримано відеопослідовності МЕНЕ зображень, за допомогою яких відслідковувались просторово-часові картини переходу між спонтанно наноструктурованим станом поверхні BN/Ru(0001) та не наноструктурованими станами O/Ru(0001) та Ru(0001).

Нижче перераховано основні наукові результати одержані в ході виконання даної дисертаційної роботи:

1) Розроблено, виготовлено тестовий макет та протестовано оригінальну (надвисоковакуумно сумісну) систему нанопозиціонування для скануючої зондової мікроскопії, яка отрималу назву “хрестовиноподібний сканер”. Останній є значно дешевшим у виготовленні порівняно із раніше відомими трубчатим та хрестоподібним сканерами та рівнозначним до триподного сканеру, в той же час, володіючи найкращою малогабаритністю із усіх відомих конструкцій (на рівні хрестоподібного сканеру). Даний результат має пряме практичне значення, оскільки може бути рекомендований для впровадження в серійне виробництво скануючих зондових мікроскопів або ж виготовлення у лабораторних умовах з метою зниження собівартості відповідних експериментальних досліджень.

2) Одержано універсальну формулу для тунельного струму між вістрям та зразком СТМ, що враховує як пружні так і непружні канали тунелювання. У порівнянні із раніше відомими формулами, перевагою є відсутність формалізму вторинного квантування, що робить її надзвичайно зручною як для оціночних так і для точних розрахунків тунельного струму, а також і для розробки якісних моделей

інтерпретації даних СТМ експериментів. Практичне значення одержаного результату полягає в рекомендації щодо його впровадження у навчальний процес при вивченні різноманітних дисциплін в таких галузях як фізика твердого тіла, фізика поверхні, наноелектроніка тощо.

3) 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 із усіма наявними експериментальними даними, включаючи СТМ зображення із найвищою роздільною здатністю, які отримано в нинішній роботі.

4) Вперше, на основі отриманих серій вольтзалежних СТМ зображень, побудовано детальні атомарні моделі самоорганізованих наноструктур на поверхні Ge(111)-c(2×8): 1D лінійних ланцюжків комірок 2×2 та c(2×4), локалізованих (нуль-вимірних) групових вакансій рест- та ад-атомів, в т.ч. симетричних “кутових ям”, що раніше в літературі не розглядались.

5) Вперше на атомарному рівні експериментально ідентифіковано режим росту плівки Bi на Ge(111) як режим Вольмера-Вебера на початковій стадії із 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 Bi у зовнішньому атомному шарі зразку. При цьому, наявні в літературі попередні дослідження були несистематичними та фіксували лише декілька окремих станів інтерфейсу Bi/Ge(111), не дозволяючи встановити повну картину росту плівки та не розкриваючи усього різномаїття її морфологій (зокрема наноструктурованого стану). Цей результат може мати практичне значення для технологічних процесів виготовлення перспективних елементів наноелектроніки, що будуть включати в себе інтерфейс Bi/Ge або в наноструктурованому, або ж в атомарно гладенькому стані.

6) Вперше одержано серії вольт-залежних СТМ зображень наноструктурованих поверхонь Bi/Ge(111), які за особливостями просторового розподілу густини

електронних станів дозволяють ідентифікувати вбудовані у гратку підкладинки або адсорбованих поверх неї одиночні атоми Bi, встановити напівпровідниковий характер 2D острівців вісмуту на ній та металічний характер суцільного 1-го моношару плівки. Подібних досліджень в роботах інших авторів знайдено не було.

7) Вперше спостерігалась спонтанно утворена наноструктура графену на Ge(111), що є поверхневою надграткою типу 5,5√3×5,5√3−R30, та на основі отриманих СТМ зображень побудовано її детальну атомну модель, особливістю якої є динамічні зміни кристалічної та електронної структури при 300 К. В попередніх роботах інших авторів інтерфейс графен/Ge(111) взагалі не досліджувався. Практичне значення цього результату полягає в тому, що на його основі може бути сформульовано рецептуру технологічного процесу створення контакту Шоткі нового типу (графен-напівпровідник), який у свою чергу може бути складовою частиною перспективних приладів нано-(опто)-електроніки.

8) Вперше продемонстровано можливість неоднократних циклів спонтанної наноструктуризації поверхні SiC(0001) шляхом сублімації кремнію у вакуум, що веде до утворення періодично нано-перфорованого графенового шару, та зворотнього процесу шляхом напорошення кремнію із зовнішнього джерела на поверхню при підвищеній температурі. В той же час, попередні дослідження інших авторів демонстрували лише однократну процедуру утворення графенової наносітки на цій поверхні. Практичне значення цього результату полягає в тому, що на його основі може бути розроблено технологію формування нанотемплатної поверхні із характерним розміром апертури ~ 1 нм та відстанню між сусідніми апертурами ~ 2 нм.

9) Вперше на підкладці 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. В попередніх дослідженнях інших авторів було виявлено аналогічну наноструктуру на інтерфейсі BN/Rh(111) та запропоновано її атомарну модель, яка пізніше виявилася несумісною

із усім наявними експериментальними даними. Тут, практична цінність полягає в перспективі розробки технології формування нанотемплатної поверхні із характерним розміром апертури ~ 2 нм та відстанню між сусідніми апертурами ~ 3.5 нм.

10) Вперше одержано спонтанно наноструктуровані двовимірні суміші $(BN)_xC_y$/Ru(0001) різної стехіометрії та просторового масштабу перемішування, визначено характерні для них типи морфології та параметри наноструктуризації, запропоновано атомарні моделі інтерфейсів $(BN)_xC_y$/Ru(0001), чого в літературі попередньо зроблено не було.

11) Вперше продемонстровано нанотемплатні властивості системи BN/Ru(0001) на прикладі створення наночастинок Au та Pd, 2D нано-острівців Au поверх шару BN або під ним, чого в попередній літературі знайдено не було. Практичне значення цих результатів полягає в тому, що вони можуть грати роль фізичних основ перспективних технологій створення двовимірних масивів металічних наночастинок як складових частин перспективних систем нанокаталізаторів, метаматеріалів, біологічно сенсибілізованих поверхонь тощо.

12) 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), в той час як в попередніх роботах інших авторів ця система взагалі не досліджувалась.

13) Вперше зафіксовано ефект покращення термічної стійкості нанотемплати BN/Ru(0001) в молекулярному кисні внаслідок ажсорбції субмоношарових плівок золота, що може бути корисним для створення практичних нанокаталізаторів окислювальних реакцій. Раніше взаємодію систем (вторинна наноструктура)/(первинна наноструктура)/(підкладинка) із киснем, зокрема, систему Au/BN/Ru(0001) + O_2 в літературі досліджено не було. На основі одержаного результату може бути запропоновано схему технологічного процесу, що включає каталіз реакцій окиснення за допомогою масивів металічних наночастинок, тобто може мати практичне значення для перспективних хімічних або біохімічних

технологій.

14) 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 підвищенних температурах, визначено параметри наноструктуризації таких плівок та продемонстровано можливості керування ними через взаємодію з парами CO та HCl. При цьому, раніше в літературі було досліджено хімічні аспекти окиснення та відновлення Ru(0001), проте без розкриття аспекту спонтанної наноструктуризації поверхні внаслідок цих процесів. Практична цінність результату полягає в перспективі розробки технології формування нанотемплатної поверхні із характерними розміром апертури та відстанню між сусідніми апертурами ~ 10 нм.

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

Апробація матеріалів дисертації здійснювалась на наступних 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).

Структурно дисертація складається з семи основних розділів, що йдуть безпосередньо за даним вступом. Розділ I присвячено огляду літератури з проблематики самочинної наноструктуризації поверхонь та їхнього дослідження методами фізичної електроніки. В свою чергу, він ділиться на шість підрозділів. В підрозділі I.1 дається огляд найважливіших мікроскопічних методик фізичної електроніки, в першу чергу СТМ. Підрозділ I.2 присвячено типам реконструкції

поверхонь твердих тіл, що виникають спонтанно та характеризуються періодичністю в нанометровому діапазоні. В підрозділі I.3 розглянуто спонтанну наноструктуризацію, що виникає в процесі росту плівки адсорбату на підкладинці в загальному випадку, а в підрозділі I.4 у випадку так званих двовимірних матеріалів в якості адсорбату. Підрозділ I.5 зфокусовано на явищі спонтанного утворення вторинних наноструктур за допомогою нанотемплат, в ролі яких виступають вже наноструктуровані двовимірні матеріали. Нарешті, підрозділ I.6 дає огляд самоорганізації наноструктур на поверхні внаслідок перебігу хімічної реакції із адсорбатом. Висновки до розділу I фактично є постановкою наукової задачі, яка розв'язується в розділах II-VII, де наведено основні наукові результати даної дисертації. Розділ II присвячено внеску автора в розвиток методики СТМ. Він складається з двох підрозділів: II.1 дає опис нової оригінальної системи нанопозиціонування зонду, II.2 містить повне математичне отримання нового універсального формалізму тунелювання. В розділі III наведено результати СТМ досліджень спонтанно наноструктурованих реконструйованих поверхонь напіпровідників: Si(001) – в підрозділі III.1 та Ge(111) – в підрозділі III.2. Розділ IV цілковито присвячено системі Bi/Ge(111): у підрозділі IV.1 одержано повну картину росту та еволюції морфології наноструктурованої плівки Bi на підкладинці Ge(111), а у підрозділі IV.2 досліджено електронні властивості на інтерфейсі між вісмутом та германієм. У розділі V наведено результати досліджень наноструктурованого графену на таких підкладинках як: Ge(111) – підрозділ V.1 та SiC(0001) – підрозділ V.2. В першому підрозділі VI.1 наступного підрозділу VI розглянуто наноструктуровані плівки двовимірного BN на металічній підкладинці Ru(0001), а в його другому підрозділі VI.2 – двовимірні суміші нітриду бору та графену довільної стехіометрії на Ru(0001). Останній, розділ VII основної частини дисертації продовжує дослідження різноманітних наноструктур та їхніх властивостей на тій же підкладинці Ru(0001) та складається з трьох підрозділів. В VII.1 продемонстровано дію наноструктурованих двовимірних матеріалів на Ru(0001) в якості нанотемплат для створення вторинних наноструктур із золота або паладію. Підрозділ VII.2

знайомить із взаємодією систем BN/Ru(0001) та Au/BN/Ru(0001) із молекулярним киснем при підвищених температурах. Підрозділ VII.3 знайомить із самочинною наноструктуризацією в системі RuO_2/Ru(0001). Дисертаційна робота завершується узагальнюючим обговоренням отриманих результатів, окресленням перспектив майбутніх досліджень та висновками. В кінці наводиться список цитованих літературних джерел та додаток, що містить наукові публікації автора за темою дисертації. Її обсяг дорівнює 350 сторінок.

Роботу було виконано на кафедрах нанофізики та наноелектроніки а також фізичної електроніки факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем (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 Бранденбургзькому технологічному унівесритеті (м. Коттбус, ФРН) та в Інституті Фізичної Хімії університету Юстуса Лібіга (м. Гіссен, ФРН) в рамках міжнародної програми "Nanomesh EU STREP".

Розділ I

Спонтанна наноструктуризація та мікроскопія поверхонь твердих тіл: огляд літературних джерел

I.1. Методи фізичної електроніки в дослідженнях морфології наноструктурованих поверхонь

Бурхливий розвиток методів фізичної електроніки, відлік якого можна починати від винайдення електронного мікроскопа в 1932 році (Ернст Руска, лауреат Нобелівської премії з фізики за 1986 р.), продовжується і на даний час, відкриваючи нові та все більш глибокі можливості дослідження наноструктур – один з найбільш повних оглядів найвизначніших робіт в галузі електронної мікроскопії можна з знайти в [1]. Серед електронно-мікроскопічних методик, сканувальна трансмісійна електронна мікроскопія (СТЕМ) в режимі темного поля (тобто в геометрії на просвіт зі значними кутами розсіяння зондуючих електронів) має ще й досі неперевершену латеральну (тобто в площині зразку) роздільну здатність на субангстремному рівні [2], що дозволяє пряме спостереження атомарної будови кристалічної гратки зразку, в т.ч. атомарно тонких зразків, тобто двовимірних матеріалів типу графену, підвішених у вакуумі як мембрани [3]. Одержання атомарної роздільної здатності на 2D матеріалах досягається внаслідок виняткової чутливості сучасних детекторів заряджених частинок, та по суті, означає можливість зафіксувати розсіяння первинних електронів одиночним атомом зразка! Це, в свою чергу, дозволяє відповідну калібровку струму розсіяних електронів та подальшу реконструкцію тривимірної форми досліджуваної наночастинки як композитного розсіювача, якщо кристалічна будова відповідної речовини є відомою [4]. Окрім власне кристалічної струкури твердого тіла (зразка) різноманітні модифікації СТЕМ методики дозволяють одержувати картину дифракції електронів від нанорозмірних областей мішені та вивчати просторово локалізовані характеристичні втрати: плазмонні або ж пов’язані із остівними рівнями [5]. В

останньому випадку є можливою навіть елементна ідентифікація одноатомного розсіювача в глибині досліджуваного зразка шляхом співставляння зафіксованої характеристичної втрати та відомих енергій зв'язку остівних рівнів атомів різних елементів [6].

Не дивлячись на вищеперераховані переваги, методики ТЕМ мають певні недоліки, що часто унеможливлюють їхнє застосування для дослідження наноструктурованих поверхонь. Перш за все, висока енергія зондуючих електронів (порядку 200 кеВ) обумовлює їхню взаємодію одночасно із усім об'ємом досліджуваного зразка, тобто ТЕМ принципово дає двовимірне зображення тривимірного об'єкта, відповідно, інформація про його поверхню є прихованою на тлі сигналу, що походить з усього об'єму. Також, взаємодія речовини із електронами настільки високих енергій може призвести до численних пошкоджень досліджуваного зразка - зміни його морфології, кристалічної структури, хімічного складу тощо [7]. Нарешті, процедура приготування зразка вимагає його утоньшення до субмікронної товщини, адже він має бути частково прозорим для електронного потоку. Це включає в себе такі процеси як механічне шліфування та іонне розпорошення, які часто виявляються несумісними із приготуванням та існуванням певних наноструктурованих поверхонь [8].

Усі недоліки електронної мікроскопії, з точки зору вимірювання топографії наноструктурованих поверхонь, значною мірою відсутні в методиках сканувальної зондової мікроскопії. Серед них, сканувальна тунельна мікроскопія (СТМ) є історично першою, винайдення якої в 1982 р. швейцарськими науковцями Біннігом та Роером, без перебільшення, створило нову галузь фізики поверхні та фізичної електроніки [9]. Поява СТМ є логічною еволюцією електронної мікроскопії, спроби якої здійснювалися й іншими дослідниками, проте яка остаточно вдалася саме Герду Біннігу та Хенрі Роеру. Тому, доволі символічним і логічним є те, що саме вони розділили із Ернстом Рускою Нобелівську Премію з фізики за 1986 р. [10]. Основна ідея цієї еволюції полягала в бажанні позбутися надзвичайно складної та коштовної електронно-оптичної системи електронного мікроскопа, основна функція

якої полягала у фокусуванні потоку електронів із практично точкового джерела віддаленого на макроскопічну відстань від поверхні зразка у знову ж таки практично точкову пляму на поверхні зразка. Інтуітивно було зрозуміло, що при кардинальному зменшенні відстані між електронним емітером та зразком, необхідність у фокусуванні відпадала, оскільки розповсюджуючись із точкового джерела на достатньо коротку відстань, електронний пучок просто не встигатиме суттєво дефокусуватись. Отже, виникає можливість опромінення поверхні зразка електронами із досить високою латеральною роздільною здатністю, що в свою чергу дає принципову можливість одержання зображення, проте не усього поля зору одночасно, а лише послідовно точка за точкою. Ця ідея виявилася цілком працездатною, проте її реалізація можливою лише із електронами низьких енергій (одиниці еВ або менше), які здійснювали переходи між вістрям та зразком шляхом тунелювання між відповідними електронними станами [11]. Також постала необхідність створення нових засобів надточного просторового позиціонування вістря відносно зразка, що було фактично уможливлюючим фактором для реалізації мікроскопічної методики на вищеокресленому принципі.

В СТМ відстань між вершиною електронного емітера, який в даному контексті позначається як зонд, або просто як вістря, та найближчою до неї точкою поверхні досліджуваного зразка складає порядку десятих долей нм. Типова різниця потенціалів між вістрям та зразком знаходиться в діапазоні від мілівольту до декількох вольт, що призводить до протікання через вакуумний проміжок тунельного струму в діапазоні від пікоампер до десятків наноампер. Полярність прикладеної різниці потенціалів може бути довільною, отже, електрони можуть тунелювати як з вістря на зразок так і у зворотньому напрямку, в останньому випадку зонд виконуватиме роль колектора електронів емітованих з поверхні зразка в безпосередній близькості від вершини зонду. Величина струму в кожному конкретному випадку залежить від локальних (в області безпосередньо біля вакуумного проміжку) електронних властивостей як вістря так і зразка. Таким чином, при інших рівних умовах (електронні властивості зонду, різниця потенціалів,

товщина тунельного проміжку) для кожної дослідженої точки поверхні зразка, тунельний струм буде певним відображенням електронних властивостей зразка, що може бути покладено в основу формування СТМ зображення. А саме, як буде обговорено нижче, величина такого струму буде відображати локальну густину електронних станів (зайнятих або вільних, залежно від полярності) усереднену в певній невеликій поверхневій області зразка безпосередньо під вершиною вістря.

Вищенаведена концепція СТМ експерименту здається на перший погляд доволі простою: необхідно сканувати (раструвати в межах досліджуваної ділянки зразка) вершину металічного вістря в безпосередній близькості від поверхні та вимірювати в кожній точці растру тунельний струм за умови прикладення певної різниці потенціалів (остання часто позначається як тунельна напруга). Формуючи тим чи іншим шляхом зображення кожної точки растру відповідно до величини виміряного струму можна одержати певну карту двовимірного розподілу електронних властивостей поверхні. За умови атомної гостроти вершини металічного зонду, можна очікувати латеральної (в площині поверхні зразку) локалізації тунельного струму в атомному масштабі, а отже атомної роздільної здатності (тобто деталізації поверхневого розподілу електронних властивостей на довжинах порядку міжатомних відстаней) на одержаних таким способом зображеннях. В той же час, конкретна технічна реалізація цієї простої концепції виявилася дещо нетривіальною. Основна проблема полягає в тому, що реальні поверхні зразків ніколи не бувають абсолютно гладенькими. Навіть високоякісні поверхні монокристалів мають атомарно гладенькі тераси лише певної обмеженої ширини, що перериваються одноатомними сходинками. Ці особливості є критичними у випадку тунелювання через вакуум між атомно гострим зондом та зразком, адже при найменших неузгодженостях траекторії вістря із контуром поверхні під час сканування, може відбутись механічний контакт (фактично руйнування вершини зонду), або ж навпаки, при збільшенні товщини вакуумного проміжку тунельний струм може впасти нижче рівня шуму вимірювальної системи. По суті, для одержання зображення за аналогією із електронною мікроскопією,

потрібно забезпечити еквівалентне опромінення зразка електронами (або дірками, враховуючи можливість працювати в довільній полярності) в усіх точках растру, що тягне за собою вимогу надзвичайно прецезійної відповідності (фактично на атомному рівні) траекторії руху вістря геометричному контуру поверхні. Тож не дивно, що результатом СТМ експерименту є перш за все визначення топографії поверхні, або карти висот z, що може бути описано функцією двох змінних, наприклад двох декартових координат у номінальній площині поверхні зразка: z(x,y). В залежності від технічної реалізації, ця функція може бути збережена у цифровому вигляді (як дискретна таблиця в пам'яті комп'ютера) або ж у аналоговому вигляді на певному носії (навіть на папері).

Отже, в базовому режимі роботи СТМ забезпечується еквівалентність падаючого на зразок або емітованого з нього потоку електронів у всіх точках растру, що дістало логічну назву "режим сталого струму". Функціонування СТМ в цьому режимі забезпечується електронною системою негативного зворотнього зв'язку, яка безперервно вимірює тунельний струм та керує товщиною тунельного проміжку за наступним алгоритмом: якщо величина струму перевищує (є меншою за) певне наперед задане значення, то тунельний проміжок збільшується (зменшується), див. рис. I.1 [10]. Для прецезійного регулювання товщини вакуумного проміжку між поверхнею та вістрям найбільш зручним є використання зворотнього п'єзоефекту (відомі також і менш зручні на практиці електромагнітні системи позиціонування). А саме, вістря закріплюється на п'єзоелектричному елементі, у найпростішому випадку на пластині виготовленій із п'єзоелектричного матеріалу, протилежні грані якої є металізованими та під'єднаними до керованого джерела електричної напруги на виході системи зворотнього зв'язку. Завдяки цьому, висота вістря над зразком (відстань між вершиною вістря та найближчою до неї точкою поверхні) підтримується сталою в реальному часі. Одночасно із цим відбувається латеральна розгортка вістря в растр, тобто його рух в площині паралельній номінальній площині поверхні зразка (зауважимо, що поверхня

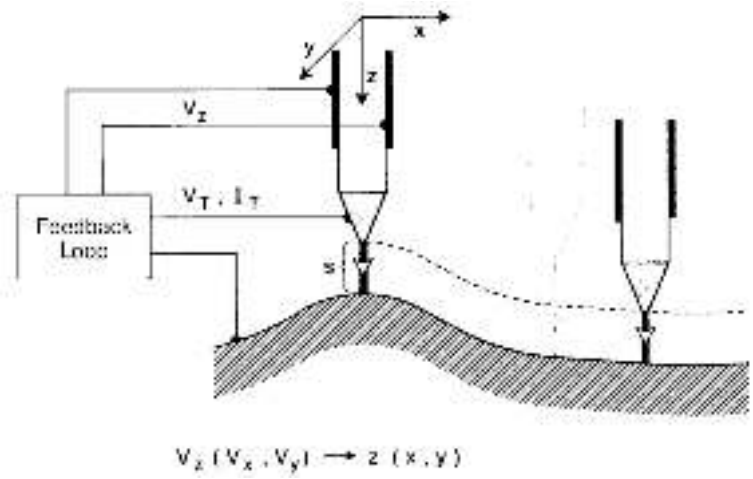

Рис. І.1. Процес сканування вістря СТМу в режимі сталого струму, та принцип одержання інформації щодо топографії досліджуваної поверхні [10].

придатна для СТМ дослідження, не може суттєво відрізнятися від площини - це буде обговорено нижче). Растрування вістря, тобто його переміщення по координатам (x,y) також досягається за рахунок зворотнього п’єзоелектричного ефекту, шляхом подачі електричних напруг на відповідні п’єзоприводи від спеціального растрового генератора. Ці п’єзоприводи входять в конструкцію закріплення вістря так, що деформація їхнього п’єзоматеріалу призводить до переміщення вершини вістря у відповідних напрямах паралельно поверхні. Одночасне растрування вістря (позначається як “сканування”) та робота системи зворотнього зв’язку забезпечують не тільки сталий тунельний струм але також і подібність траекторії руху вістря геометричному контуру поверхні. Координати вістря (x,y,z) є пропорційними електричним напругам прикладеним до п’єзоприводів (внаслідок лінійності п’єзоефекту), тому реєструючи їх в аналоговому або цифровому вигляді та перемножуючи на відповідні коефіцієнти масштабування можна відновити топографію дослідженої в процесі такого вимірювання ділянки поверхні: z(x,y).

Як вже зазначалося, технічна реалізація СТМ вимагає застосування певного складного п’єзоприводу (позначається як сканер), що забезпечує незалежний рух вістря по трьом ортогональним декартовим координатам. Найпростішим сканером є

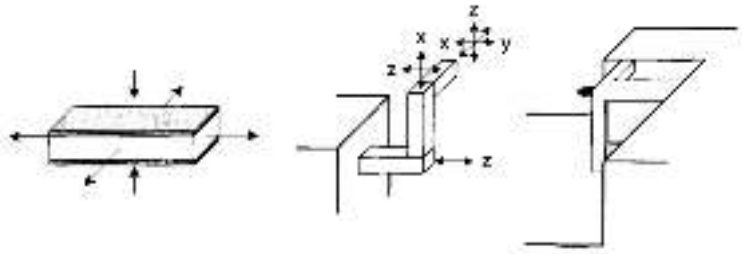

Рис. І.2. Схематичне зображення триподного сканеру, створеного винахідниками СТМ, та принцип його дії [10].

зображений на рис. І.2 т.зв. “трипод”, що застосовувався в першому СТМ створеному його винахідниками. Його основна перевага полягає в низьких затратах необхідних для його створення, адже до його складу входять лише три п’єзоелемента лінійного переміщення. Такі п’єзоелементи застосовуються в різноманітних галузях науки і техніки, тому є налагодженим їхнє серійне масове виробництво, що в свою чергу забезпечує наднизьку собівартість такого виробу. В триподі п’єзоелементи є взаємно ортогональними та з’єднаними у точці закріплення вістря, інші ж кінці п’єзоелементів закріплені на відповідних нерухомих основах. Поздовження або укоротшення окремого п’єзоелемента призводить до переміщення вістря уздовж відповідної координатної осі. Недоліком триподної системи сканування є її відносно великі габарити, що не дозволяє застосовувати її в певних конструкціях де є актуальною мініатюризація (наприклад якщо СТМ монтується на фланці малого діаметру для проведення досліджень у вакуумній камері). У зв’язку із цим було розроблено альтернативні моделі сканерів, що в загальному випадку являли собою монолітні форми виготовлені із п’єзоелектричного матеріалу. Серед них можна назвати трубчатий [12] та хрестоподібний сканери [13], які є компактними та характеризуються високими власними резонансними частотами, що є бажаним з точки зору нечутливості до зовнішніх вібрацій [14]. В той же час, необхідність виготовлення складної геометричної форми різко підвищує вартість такого приладу. Враховуючи те, що в Україні подібні п’єзоприводи не виготовляються, було визнано за доцільне, розробити оригінальну конструкцію

п’єзоелектричного сканера із низькою собівартістю для розвитку техніки СТМ експерименту вітчизняного виробництва. Оскільки п’єзосканер є по суті системою тривимірного нанопозиціонування, то розробка оригінальних версій таких систем є корисною не тільки для сканувальної зондової мікроскопії але і в цілому для розвитку всієї нанотехнологічної галузі в нашій державі, а отже є надзвичайно бажаною.

Окрім топографії поверхні із максимально можливим розділенням, за допомогою СТМ можна досліджувати також і електронну структуру зразка, в цьому випадку мова йтиме про сканувальну тунельну спектроскопію (СТС). Тунельна спектроскопія була відома задовго до винайдення СТМ і являла собою, по суті, вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) I(V) твердотільних плівкових тунельних проміжків [15]. Такі проміжки створювалися шляхом послідовного напорошення плівки діелектрику та металу на певну електропровідну підкладинку. При цьому, інформація про електронну структуру поверхні та протилежного електроду усереднюється по всій макроскопічній площі тунельного контакту. В СТС тунельний проміжок є вакуумним, а роль електродів виконують зразок та вістря, причому геометрична форма останнього забезпечує латеральну локалізацію тунельного струму [16]. Процедура СТС вимірювання виглядає, як правило, наступним чином: вершина вістря підтримується у незмінному положенні відносно певної точки поверхні, в той час як тунельна напруга змінюється від початкового до кінцевого значення (в межах від від’ємних до позитивних значень амплітудою у декілька вольт), а результуючий тунельний струм вимірюється для кожного дискретного значення цієї напруги. Результуюча I(V) характеристика містить інформацію про електронну структуру певного невеликого околу точки над якою в момент вимірювання розташовано вершину зонду [17]. Як і у випадку вимірювання топографії поверхні за допомогою СТМ, інформація про електронну структуру можу бути одержана за допомогою СТС із деталізацією до одиничного вузла кристалічної гратки досліджуваного зразка [18].

Інформація про локальну електронну структуру зразка одержується за

допомогою СТС не безпосередньо, а у “згорнутому вигляді”, разом із інформацією про локальну електронну структуру вершини вістря. Вирізнення інформації про об’єкт дослідження вимагає розуміння основних фізичних факторів, що впливають на величину тунельного струму. Найпростішим концептуальним підходом, що дозволяє більш-менш реалістично змоделювати протікання тунельного струму є теорія Бардіна [19]. Остання описує тунельний струм в рамках нестаціонарної теорії збурень першого порядку, що призводить до наступного виразу для тунельного струму між вістрям та зразком:

$$I(V)=\int_{-eV}^{0}\rho_s(E)|M_T(E)|^2\rho_t(E+eV)dE \quad . \qquad (I.1)$$

Цей вираз є справедливим у випадку достатньо точної апроксимації функції розподілу Фермі-Дірака простою прямокутною сходинкою на рівні Фермі, що дійсно справедливо для типових температур при яких проводяться СТМ експерименти. У вираз для I(V) входить локальна густина електронних станів зразка $\rho_s(E)=\left|\Psi_{s,E}(x_0,y_0,z_0)\right|^2$, що є квадратом модуля хвильової функції електронного стану із власною енергією E та значеннями координат для тієї точки поверхні над якою розташовано вершину вістря. Відлік енергії, як аргументу функції розподілу густини станів або як індексу нумерації хвильових функцій, здійснюється від рівня Фермі відповідного електроду. Знаходження функції $\rho_s(E)$ в певному діапазоні енергій та в різних точках поверхні є, по суті, основною метою будь-якого СТС експерименту. Проте, досягнення цієї мети ускладнено фактом наявності в підінтегральному виразі усередненої по об’єму вершини вістря густини електронних станів $\rho_t(E)=\overline{\left|\Psi_{t,E}(x,y,z)\right|^2}$ та матричного елементу тунелювання:

$$M_T(E)=\iiint\limits_{\text{вакуумний проміжок}}\Psi^{ж}_{t,E+eV}(x,y,z)[-e\,\Phi(x,y,z)]\Psi_{s,E}(x,y,z)dxdydz \quad . \qquad (I.2)$$

Він поєднує хвильові функції зразка та вістря в області вакуумного проміжку, тобто там, де внаслідок прикладання різниці потенціалів між зразком та вістрям виникає розподіл електростатичного потенціалу $\Phi(x,y,z)$. У вищенаведеній формулі для тунельного струму хвильові функції електронних станів зразка та вістря

$\Psi_{s,E}(x,y,z)$ та $\Psi_{t,E}(x,y,z)$ вважаються відомими, оскільки сучасна квантова механіка пропонує багато добре відпрацьованих методик їхнього чисельного розрахунку для будь-якої наперед заданої атомної геометрії зразка та вістря [20].

Вищенаведені формули розрахунку вольтамперної характеристики тунельного переходу не враховують можливих процесів непружнього тунелювання, які складають незначну частку від пружніх процесів для атомарно гладкої поверхні, проте можуть нести вельми цінну інформацію про поверхневі наноструктури, зокрема їхній фононний спектр [21]. У досить типовій для достатньо малих наноструктур ситуації, що характеризується дискретизацією електронного спектру, їхні електронні стани не даватимуть безпосереднього внеску у процес тунелювання, наповнюючи собою тунельний проміжок, як непровідна діелектрична субстанція [22]. Саме в ній відбуватиметься ефективна взаємодія тунелюючих електронів з фононами, яка очікувано буде більш інтенсивною аніж взаємодія із “віддаленими” фононами локалізованими у приповерхневій області провідного електроду. Ці якісні аргументи демонструють важливість врахування непружніх процесів при моделюванні тунельного струму між вістрям СТМ та наноструктурованою поверхнею.

Існуючі теорії непружнього тунелювання електронів є математично доволі складними і вимагають застосування обчислювальних методик, що базуються на функціях Гріна [23]. Це ускладнює одержання та структуру кінцевих формул для тунельного струму, а також суттєво підвищує вимоги до обчислювальних ресурсів, що необхідні для відповідного чисельного моделювання [24]. В літературі можна знайти окремі кінцеві формули для зміни тунельної провідності при характерній різниці потенціалів V активації непружнього тунелювання (із використанням атомних одиниць $\hbar=1; m_e=1; e=1$) [25]:

$$\delta\left(\frac{dI}{dV}\right)=\frac{\pi}{2}\sum_{m,n}(1-f_n)\left|\int d\vec{S}\left(\Delta\psi_n\vec{\nabla}\psi_m^{ж}-\psi_m\vec{\nabla}\Delta\psi_n^{ж}\right)\right|^2\delta(\varepsilon_m-\varepsilon_F-V)\,\delta(\varepsilon_F+V-\Omega-\varepsilon_n) \quad . \qquad (I.3)$$

Тут інтегрування здійснюється по певній довільно обраній поверхні між зразком та вістрям, а підсумовування по індексам m та n, які пробігають по всім хвильовим

функціям ψ_m, ψ_n електронних станів (які беруть участь в тунелюванні) зразка та вістря, що характеризуються власними енергіями $\varepsilon_m, \varepsilon_n$. Інші позначення: ε_F – енергія Фермі, f_n – значення функції розподілу Фермі для аргументу ε_n , Ω – частота вібрації локалізованої фононної моди, що збуджується внаслідок одержання порції енергії від тунелюючого електрона. У вищенаведену формулу входять також і збурені внаслідок вібрації хвильові ф-ції електронних станів $\Delta\psi_n = \sum_l \psi_n \frac{\langle l|v|n\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_l + i\xi}$, де ξ є малим позитивним числом, а оператор електрон-фононного зв'язку визначається як $v = \langle \frac{\partial H_1}{\partial Q} \rangle \sqrt{\frac{1}{2M\Omega}}$, M – зведена маса відповідного ефективного осцилятора, часткове диференціювання в усереднюючих дужках здійснюється за зведеною координатою вібраційної моди. Гамільтоніан збурення визначається у формалізмі вторинного квантування наступним чином: $H_1 = \sum_{i,k} v_{i,k} \hat{c}_i^{\xi} \hat{c}_k \sqrt{\frac{1}{2M\Omega}} (\hat{b}^{\xi} + \hat{b})$ де підсумовування відбувається по всім електронним станам, $v_{i,k}$ коефіцієнти електронно-вібраційного зв'язку, $\hat{b}^{\xi}$ та $\hat{b}$ є відповідно операторами створення та знищення одиночного кванту вібрацій, $\hat{c}_i^{\xi} \hat{c}_k$ є парою створення-знищення.

Порівнюючи формули (I.1) та (I.3), можна констатувати їхню величезну нееквівалентність з точки зору рівня математичної абстракції та універсальності. Формула для "пружнього" тунельного струму містить найпростіші одноелектронні хвильові функції та дозволяє розраховувати тунельний струм для довільної різниці потенціалів між вістрям та зразком, тобто є формулою усієї вольт-амперної характеристики. Натомість, у випадку із непружним тунелюванням одержано лише величину стрибка провідності при досягненні тунельної напруги активації із застосуванням складного рівня математичної абстракції в межах формалізму вторинного квантування. Отже, постає питання про можливість створення уніфікованого математичного формулювання тунельного струму із єдиним фізичним підгрунтям для пружних та непружних каналів зарядоперенесення.

I.2. Наноструктуризація поверхонь внаслідок реконструкції

Можна стверджувати без перебільшення, що методика СТМ дозволила остаточно з'ясувати фізичну природу та власне візуалізувати неабияку красу одного із найдивовижніших фізичних явищ: реконструкції поверхні твердого тіла [26]. При цьому виявляється, що певні поверхні можуть досягати наноструктурованого стану в діапазоні довжин порядку одиниць нанометрів саме шляхом реконструкції [27]. Останню можна трактувати як процес досягнення термодинамічної рівноваги в системі кристал – вакуум (досягнення мінімуму вільної енергії). Така система є найпростішою з точки зору означення поверхні певного зразка конденсованої речовини. Формування поверхні може відбуватися одним із трьох способів: 1. Зріз, полірування та очищення приповерневого шару від будь-яких сторонніх забруднень тим чи іншим способом; 2. Зколювання монокристалу у надвисокому вакуумі; 3. Ріст плівки заданої речовини на відповідній підкладинці. Наступним етапом є витримка очищеної поверхні в умовах надвисокого вакууму при певній підвищеній температурі, що забезпечує достатню рухливість поверхневих атомів (по суті – плавлення поверхні при збереженні кристалічної структури основного об'єму зразка, у випадку 3 це може відбуватись одночасно із формуванням поверхні). Завершальним етапом приготування наноструктурованого стану поверхні є достатньо повільне охолодження до температури, при якій буде відбуватись спостереження та дослідження властивостей сфоромованої поверхні (як правило до 300 ºК). Структура поверхні, що одержується одним із таких способів може суттєво відрізнятися від атомарної структури площини тієї самої кристалографічної орієнтації в об'ємі твердого тіла.

Періодичність поверхневої кристалічної гратки виявляється більшою ніж об'ємної, а симетрія нижчою. В цьому й проявляється явище реконструкції поверхні, яке найчастіше (але не виключно) має місце саме на поверхнях напівпровідників [28]. Найбільш яскравим прикладом наноструктурованої поверхні є, безперечно, реконструкція поверхні монокристалу кремнію Si(111)-7×7 [29],

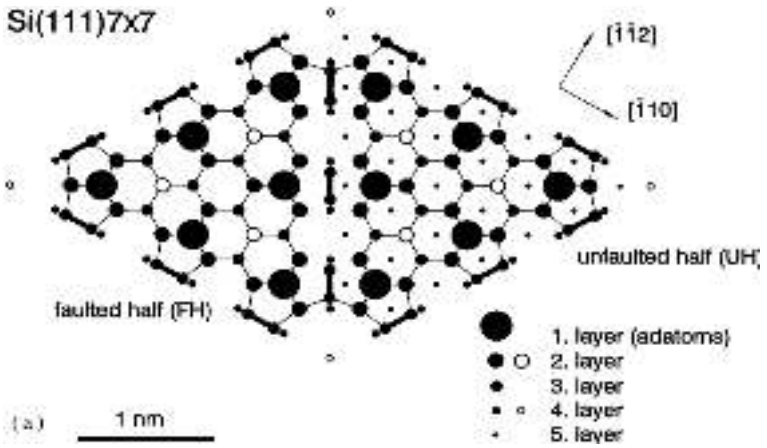

Рис. I.3. Схематичне зображення елементарної комірки реконструкції Si(111)-7×7 (вигляд зверху) [30].

поверхнева комірка якого являє собою ромб зі сторонами довжиною 2.7 нм (рис. I.3). Індекси 7×7 означають, що обидва вектори трансляції на реконструйованій поверхні є в 7 разів довші аніж із тими самими орієнтаціями в об'ємі кристалу [30]. Дана наноструктура утворюється в умовах надвисокого вакууму при нагріванні атомарно чистого зрізу монокристала кремнію (111) до температури вищої за 1300 ºК та поступового охолодження до 300 ºК [31], тобто наноструктуризація із періодом 2.7 нм досягається без впливу будь-яких факторів, що є просторово структурованими. Інший аналогічний приклад, що вражає своєю складністю та масштабом, стосується металічної поверхні Au(111). А саме, в результаті нагрівання до температури ~1000 ºК у надвисокому вакуумі та охолодження до ~ 300 ºК утворюється реконструкція Au(111)-22×√3 [32]. Елементарна комірка такої надструктури має розміри сторін 6.3 нм та 0.5 нм, тобто є наноструктурованою в

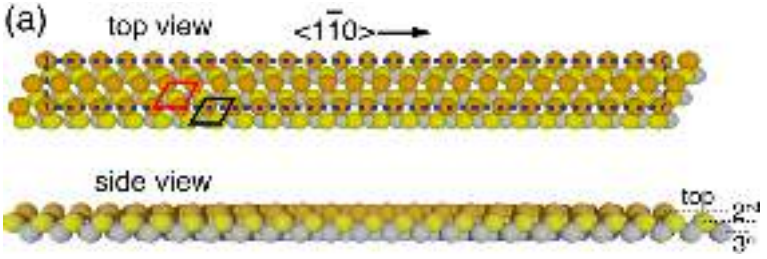

Рис. I.4. Схематичне зображення елементарної комірки реконструкції Au(111)-22×√3, вигляд зверху та вигляд збоку [34].

одному вимірі, див. рис. I.4 [33]. Окрім того, внаслідок мінімазації поверхневих напружень спостерігається чергування доменів 22×√3 двох альтернативних орієнтацій, що призводить до виникнення вторинної надструктри із періодичністю ~ 15 нм [34].

Наведені приклади наочно демонструють перспективність досліджень поверхонь монокристалів чистих елементних металів та напівпровідників, під час яких можуть бути виявлені нові нанорозмірні реконструкції або ж одержана нова корисна інформація про вже відомі наноструктури. При цьому, саме поверхні напівпровідників є найбільш обіцяючими з точки зору перспективних практичних застосувань в галузі наноелектроніки, оскільки відносна легкість, з якою можна маніпулювати провідністю напівпровідника, робить його ідеальною підкладинкою на якій можуть базуватися транзистори, сенсори, оптоелектронні, спінтронні та інші компоненти систем обробки інформації, передачі сигналів тощо. Найбільш доступними за вартістю та масовістю виробництва, та водночас цікавими з точки зору нанорозмірних реконструкцій, є низькоіндексні грані (001), (111) елементних напівпровідників Si та Ge. Три основні принципи керують реконструкцією чистих низькоіндексних граней елементних напівпровідників з тетраедричною координацією [28]: 1. Поверхневі обірвані зв’язки частково насичуються внаслідок регібридизації або конвертування у незв’язуючі стани; 2. Поверхня намагається досягти нижчої енергії шляхом таких атомних релаксацій, що призводять до появи забороненої зони у спектрі електронних станів; 3. Встановлюється така структура поверхні, що буде характеризуватися найнижчою вільною енергією серед тих, що є кінетично досяжними за даних умов приготування зразка.

Стосовно пункту 3, одразу зауважимо, що в подальшому розглядатимемо поверхні кремнію та германію після високотемпературного відпалу у надвисокому вакуумі, як такі, що мають практичне значення, на відміну, наприклад, від тих, що одержуються в результаті механічного сколу. В цьому класі, надструктура Si(111)-7×7 є надзвичайно складним утворенням, що є сукупністю так званих адатомів (атомів найвищого, тобто першого, шару), рестатомів (атомів наступного, тобто

другого, шару) а також поверхневих димерів та кутових ям [35]. З періодичністю 2.7 нм в площині (111) на поверхню виходять в певному геометричному порядку атоми чотирьох послідовних атомних шарів. Тут наноструктуризація проявляється не тільки в особливостях геометричного контуру поверхні, але також і в надзвичайно сильних варіаціях електронної структури та хімічної реактивності в межах поверхневої елементарної суперкомірки [36]. Це відкриває широкі можливості для створення вторинних наноструктур та їхніх впорядкованих масивів на підкладинці Si(111)-7×7 [37]. Реконструкція 7×7 поверхні Si(111) є її основним станом (глобальним мінімумом вільної енергії) та описується атомарною моделлю димерів – адатомів – дефектів упаковки (в англомовній літературі: DAS model), запропонованою Такаянаджі [38]. В рамках цієї моделі існує надзвичайно гарне узгодження між експериментальними даними та теоретичними розрахунками, що дозволяє вважати наноструктуру Si(111)-7×7 встановленою остаточно та вичерпно [39].

Дещо інша ситуація спостерігається для поверхні Si(001), огляд якої можна знайти в роботі [40]. В науковій літературі існує консенсус щодо стану глобального мінімуму вільної енергії поверхні Si(001), яким є димернорядова реконструкція 2×1 [41], а також її релаксаційні модифікації p(2×2) та c(4×2) [42]. Періодичність в площині поверхні Si(001)-2×1 складає 0.768 нм × 0.384 нм, що не дає можливості вважати її наноструктурованою. Також існує консенсус щодо способу приготування реконструйованої поверхні Si(001)-(2×1). Він полягає у відпалюванні атомарно чистого зразка Si(001) в умовах надвисокого вакууму при температурі 1200 ºC та достатньо повільного охолодження до кімнатної температури. В той же час, на даній поверхні було зафіксовано існування реконструкцій нанометрового масштабу. Так, достатньо детально дослідженою є реконструкція Si(001)-c(4×4), з періодичністю 1.536 нм × 1.536 нм [43]. Ця надструктура може виникати внаслідок ваємодії атомарно чистої поверхні Si(001) із достатньо великою кількістю різноманітних домішок, або ж просто внаслідок застосування температурних режимів відмінних від стандартної процедури приготування, що було предметом

дослідження у значній кількості робіт, посилання на які можна знайти, наприклад, в [44]. Це різномаїття дозволило зробити висновок, що надструктура Si(001)-c(4×4) притамана чистій поверхні кремнію, в той час як взаємодія із іншими елементами грає роль фактора, що спричиняє розрихлення поверхні, таким чином сприяючи утворенню даної реконструкції, оскільки вона торкається двох атомних шарів. На даний час наноструктуру Si(001)-c(4×4) можна також вважати встановленою вичерпно та остаточно: вона складаєься з перпендикулярних та паралельних ад-димерів Si, що впорядковано розташовані на повністю укомплектованій атомній площині Si(001) [45]. У цій наноструктурі на поверхню виходять (тобто контактують із вакуумом) атоми кремнію двох послідовних атомних шарів, а не одного, як у випадку Si(001)-(2×1), причому поверхнева густина атомів у найвищому атомному шарі є нижчою аніж у повністю укомплектованій атомній площині (001) кремнієвого монокристалу. На відміну від наноструктури Si(111)-7×7, стан Si(001)-c(4×4) є локальним, а не глобальним, мінімумом вільної енергії поверхні Si(001). При цьому, незалежно від типу домішки, що стимулює утворення періодичної наноструктури c(4×4), характерною рисою усіх рецептів її приготування є відпал при температурі 600 - 700 ºC, що значно нижче за 1200 ºC необхідних для досягнення глобального мінімуму вільної енергії в стані Si(001)-2×1. Це вказує на важливість кінетичного обмеження, тобто такої достатньо низької рухливості атомів Si на поверхні, яка не дозволяє їм відновити повністю укомплектовану атомами площину Si(001) після стимульованого присутністю чужорідних домішок вилучення та переміщення атомів Si із вузлів поверхневої гратки Si(001).

Наступним цікавим наноструктурованим станом поверхні Si(001) є вакансійна суперструктура 2×n, що не є самостійною реконструкцію, а натомість дефектною модифікацією базової реконструкції 2×1 [46]. Цей стан не є строго періодичним, оскільки спостерігаються значення n в діапазоні від 6 до 12, що відповідає періодичності уздовж одного напрямку від 2.3 нм до 4.6 нм, даючи відстань між паралельними вакансійними лініями. Ці лінії є по суті груповими димерними

вакансіями, як правило товщиною у 2-3 димери, що відсутні в структурі 2×1. На одному й тому самому зразку одночасно спостерігається цілий діапазон як відстаней між вакансійними лініями, так і їхніх довжин, що можуть сягати сотень нм. Фактично структура 2×n не тільки не має дального порядку, але і взагалі не є періодичною в строгому розумінні, натомість ця поверхня є наноструктурованою оскільки характерна відстань між сусідніми морфологічними особливостями завжди лежить в діапізоні декількох нм. Суперструктура 2×n спричиняється різноманітними факторами, серед яких наприклад: забруднення нікелем на рівні нижчому від межі чутливості методик електронної спектроскопії [47], швидке охолодження до кімнатної температури після прогріву до 1400 ºК у надвисокому вакуумі [48] та інші. Наявність таких факторів є ключовою для забезпечення фізичних механізмів стабілізації вакансійної надструктури, в ролі яких можуть виступати поверхневі напруження (їхня релаксація досягається завдяки більш-менш періодичному розташуванню вакансій) або ж розупорядкування поверхні із накладанням кінетичного обмеження на повернення до ідеальної бездефектної реконструкції 2×1 [49].

Наступним пунктом в ієрархії Si(001)-2×1; Si(001)-c(4×4); Si(001)-2×n є надструктура Si(001)-c(8×8), що спостерігалась деякими авторами як результат наявності домішок Cu [50-53]. В цьому випадку періодичність надструктури в площині поверхні складає 3.072 нм × 3.072 нм, тобто дозволяє розглядати таку поверхню як наноструктуровану, причому такою, що за своєю складністю та масштабом є співмірною із Si(111)-7×7, оскільки на поверхню Si(001)-c(8×8) виходять атоми як мінімум трьох послідовних атомних шарів. Існуючі атомарні моделі реконструкції Si(001)-c(8×8) не узгоджуються одна із одною [50-53]. В той час як зрозуміло, що періодичність c(8×8) виникає внаслідок впорядкованого розташування груп кремнієвих ад-димерів, відкритим залишається питання, щодо їхнього типу та кількості в складі елементарного будівельного блоку наноструктури. Надструктуру c(8×8) можна уявити як цегляну кладку, площина якої співпадає із площиною поверхні зразка, де кожна “цеглина” якраз і є

елементарним будівельним блоком. Так, в роботі [50] запропоновано елементарний блок у вигляді 6-ти перпендикулярних (тобто в епітаксійному положенні) та щільноупакованих (формують фрагмент димерного ряду в найвищому атомному шарі) ад-димерів кремнію. Натомість, автори [52] роблять висновок про наявність 6-ти нещільноупакованих ад-димерів Si в межах одного елементарного блоку, в той час як в [53] постулюється комбінована щільна/нещільна упаковка 4-х епітаксійних ад-димерів. Окремо від вищезгаданих робіт виділяється висновок, одержаний в роботі [51], про 3 нещільноупаковані епітаксійні димери Cu в складі елементарного будівельного блоку. Отже, очевидною є кардинальна неузгодженість висновків досліджень надструктури Si(001)-c(8×8) різними авторами. Окрім її подальших експериментальних досліджень необхідним буде також залучення теоретичних розрахунків енергетики різноманітних за геометрією та елементним складом ад-димерів на підкладинці Si(001) [54]. У порівняння із вже згаданими наноструктурами Si(111)-7×7, Si(001)-c(4×4) та Si(001)-2×n наноструктура Si(001)-c(8×8) є взагалі дослідженою надзвичайно мало. Окрім елементного складу та атомної структури поверхневої комірки нез'ясованою також залишається можливість виникнення Si(001)-c(8×8) внаслідок взаємодії поверхні Si(001) з іншими елементами окрім Cu. Також, в дослідженнях Si(001)-c(8×8) методом СТМ іншими авторами, були помітними численні відхилення поверхневої структри від ідеальної періодичності. У світлі того, що саме поверхня Si(001) була і залишається в переважній кількості випадків базовою підкладинкою для створення мікро- та нано-електронних схем, практичне значення чіткого розуміння її наноструктурованих станів буде збільшуватися із поступовим наближенням характерних розмірів наноелектронних компонентів до одиниць нм. З точки зору наших базових знань про найважливіші грані кремнієвого монокристалу, якомога більш детальні дослідження Si(001)-c(8×8) будуть надзвичайно цінним доповненням до існуючого розуміння складних поверхневих реконструкцій (аналогічних за "рангом" до Si(111)-7×7).

Іншою низько-індексною кристалічною гранню елементного напівпровідника є

споріднена до Si(111) поверхня Ge(111), що також реконструюється в нанорозмірному діапазоні. Базовим станом цієї поверхні є реконструкція Ge(111)-c(2×8), з періодами надструктури 0.8 нм × 3.2 нм, тобто вона є наноструктурованою уздовж одного з базових векторів трансляції [55,56]. Поверхня Ge(111) викликала значно менше інтересу у дослідників аніж Si(111), оскільки надструктура c(2×8) вважалася "надто простою" у порівнянні з Si(111)-7×7, по суті тривіальною мінімізацією поверхневої густини ненасичених зв'язків шляхом покриття поверхні адатомами [57], де були відсутні кутові ями, дефекти упаковки та поверхневі димери, які притамані Si(111)-7×7. В той же час, на відміну від Si(111)-7×7 реконструкція Ge(111)-c(2×8) має достатньо близьку за енергією структурну модифікацію Ge(111)-2×2, причому як c(2×8) так і 2×2 є висвітленими в літературі [58]. Обидва типи надструктур вивчалися теоретичними методами [59,60] та спостерігалися за допомогою СТМ на поверхні Ge(111) [61,62]. Виявилося, що в основному стані баланс енергій дещо зсунуто на користь фази c(2×8), і лише певні збурення можуть інвертувати його на користь реконструкції 2×2. Маючи періодичність 0.8 нм × 0.8 нм, остання не є цікавою з точки зору наноструктуризації сама по собі. В той же час, внаслідок її існування як збурення, природньо очікувати досить малого (декілька суперкомірок) типового розміру доменів 2×2, шо в свою чергу, робить поверхню наноструктурованою. Цей аспект надструктури 2×2 практично не досліджений в літературі, зокрема не приділялося уваги нанорозмірним об'єктам, що виникають на доменних границях між 2×2 та c(2×8), а також між однаковими доменами різної орієнтації та трансляційної неузгодженості [63]. Експлуатуючи аналогію з Si(111)-7×7 [64], можна помітити, що остання є фактично регулярним масивом трикутних доменів нанометрового розміру, кожен з яких має локальне впорядкування типу 2×2, яке до того ж, може бути масштабованим [65]. На стиках шести таких доменів існують, як відомо, кутові ями, тому виникає питання, чи можуть існувати аналогічні об'єкти на тих ділянках зразка Ge(111) де є локально стабілізованою реконструкція 2×2? Оскільки остання є фактично малим збуренням (спостерігається на малій частині площі зразка)

регулярної надструктури c(2×8), зрозуміло, що відповідні наноструктури не можуть бути досліджені дифракційними методиками. Одна із найбільш часто вживаних методик, а саме дифракція повільних електронів (ДПЕ), успішно застосовувалась для вивчення реконструкції c(2×8) на високоякісних поверхнях Ge(111), що володіли дальнім порядком [66,67]. Одержані таким чином дані, щодо розміру та симетрії реконструйованої елементарної комірки повністю узгоджуються із висновками СТМ досліджень [68]. В окремих випадках також було можливо спостерігати і дифракційну картину 2×2, а саме на зразках зі значною похибкою зрізу (111), внаслідок чого виникала поверхня із високою концентрацією сходинок та малими ширинами терас [69]. Близькість сходинок виступала стабілізуючим реконструкцію 2×2 фактором, що призводило до її встановлення на усій поверхні зразка [70]. Натомість, сканувальнаа тунельна мікроскопія, з однаковим успіхом може досліджувати як структури із дальнім порядком, так і без нього (локальні структури як завгодно малих розмірів, аж до атомного), а отже є виправданим вибором методики для ідентифікації та дослідження в реальному просторі та з атомною роздільної здатністю наноструктур, що виникають на Ge(111) в місцях міждоменних границь надструктур 2×2 та/або c(2×8).

I.3. Наноструктуризація плівки адсорбату на підкладинці

Наноструктурований стан поверхні може бути досягнутий також і в процесі росту плівки (як різнорідної так і однорідної з підкладинкою речовини) на початково не наноструктурованій (атомарно гладенькій) підкладинці. Наноструктуризація виникає внаслідок відхилення від ідеально пошарового режиму росту плівки, тобто від такого, коли кожний наступний атомний шар починає ріст тільки після 100%-го завершення (“комплектації”) попереднього шару [71]. В загальному випадку, на результуючу морфологію плівки впливають такі фізичні фактори, як температура підкладинки [72] та середня енергія падаючих на поверхню атомів або молекул (впливає на їхню поверхневу рухливість) [73],

величина потоку (тобто швидкість надходження частинок з газової фази на поверхню) [74], характерні енергі взаємодії з поверхнею (енергії адсорбції та десорбції, енергія активації дифузії, висота бар'єру Ерліха-Швьобеля) [75], а також характерні енергії взаємодії сформованого матеріалу плівки із матеріалом підкладинки (механічні напруження внаслідок неспівпадання кристалічних граток плівки та підкладинки) [76].

Найпростіша систематизація режимів росту плівки на підкладинці була дана більш ніж як півстоліття тому, в широко цитованій роботі Бауера [77]. Розрізняють три основних режими росту: Франка ван дер Мерве (ідеальний пошаровий ріст), Странскі-Крастанова (пошаровий ріст, що на певному етапі змінюється ростом тривімірних острівців) та Вольмера-Вебера (ріст тривімірних острівців починаючи з нульової товщини плівки), рис. І.5. Саме два останніх режими і є цікавими в контексті наноструктуризації, в разі якщо характерні розміри тривімирних острівців, а також відстані між ними лежать в діапазоні декількох нм. Основною фізичною причиною появи нанорозмірних острівців є перевищення поверхневої енергії речовини, що росте, над сумою поверхневої енергії підкладинки та енергії інтерфейсу між ними двома. Ця умова може виконуватися або з самого початку росту плівки (режим Вольмера-Вебера) або лише починаючи з певної товщини (режим Странскі-Крастанова).

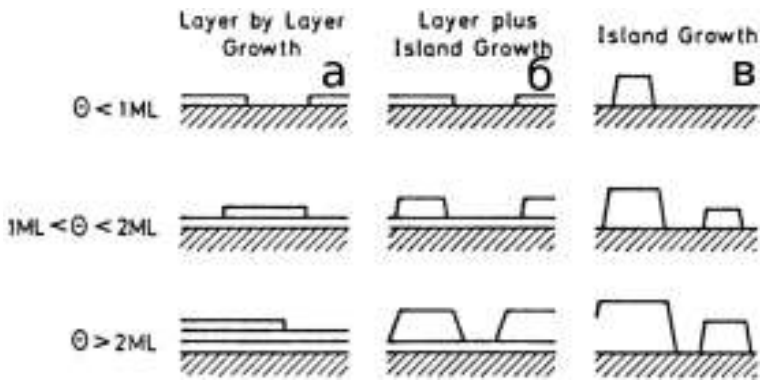

Рис. І.5. Схематичне зображення режимів росту плівки адсорбату на підкладинці [71]: а) Франка-ван-дер-Мерве; б) Странскі-Крастанова; в) Вольмера-Вебера. Ѳ позначає рівень покриття підкладинки адсорбатом в моношарах (ML).

Серед величезного різномаїття систем адсорбат-підкладинка найбільше практичне значення мають системи типу метал-напівпровідник [78], як важливі структурні елементи сучасних наноелектронних приладів. В якості підкладинок найважливішими є низькоіндексні грані кремнію та германію, як найбільш доступні та широкозастосовні в технології сучасних пристроїв інтегральної електроніки. Серед матеріалів плівки, найбільш цікавими є ті, що найсильніше змінюватимуть свої властивості в результаті наноструктуризації. Предметом вивчення фізичної електроніки є перш за все електронні властивості, а отже матеріали із найбільшою довжиною хвилі де-Бройля (малою ефективною масою) носіїв електричного заряду. Серед таких матеріалів особливе місце належить вісмуту, з надзвичайно низькою ефективною масою носіїв заряду, що в залежності від кристалографічного напрямку може доходити аж до 0.001 m_e, низькою концентрацією носіїв порядку 10^{-5} на атом, та довжиною хвилі де-Бройля в діапазоні десятків нм [79]. Таким чином, у вісмуті можна очікувати найбільш яскравих проявів квантового розмірного ефекту у випадку нанорозмірних зразків цього матеріалу - дискретний спектр електронних станів [80]. Поверхні вісмуту є надзвичайно цікавими через суттєву відмінність своїх електронних властивостей від об'єму матеріалу. Вони були предметом дослідження у надзвичайно великій кількості робіт, один з найбільш повних оглядів можна знайти в [81]. Ці поверхні вирізняються своєю електричною провідністю [82], також на них спостерігаються надзвичайно сильні прояви ефекту Рашби (спінзалежна електронна структура), причому це характерно як для поверхні монокристалу [83,84], так і для поверхні плівки, в тому числі монатомної товщини (фактично для двовимірної площини атомів Bi на певній підкладинці) [85]. У зв'язку із цим плівки Bi широко досліджувались на найбільш поширених напівпровідникових підкладинках, таких як Si(001), Si(111), Ge(111) тощо. Ці дослідження виявили низку цікавих наноструктурованих форм вісмутової плівки в широкому діапазоні товщин.

В системі Bi/Si(001) при субмоношарових ступінях пориття було зафіксовано формування одновимірних наноструктур вісмуту, так званих вісмутових наноліній

[86-88]. При цьому, ширина лінії складає 1.5 нм, що відповідає 4-м димерам кремнію стандартної димернорядової реконструкції Si(001)-2×1. Ці нанолінії є самозбираючимися структурами, в яких димери Bi формують елементарні структурні пари, а ті в свою чергу, вилаштовуються в ідеальні бездефектні прямі лінії (уздовж кристалографічного напрямку <110>, перпендикулярно до рядів кремнієвих димерів), що можуть сягати сотень нм у довжину. Структура наноліній включає у себе доволі складну модифікацію кремнієвої гратки, зокрема утворюються кільця з п'яти атомів Si, що знаходяться безпосередньо під вісмутовими димерами [89]. Відповідний рецепт приготування такої наноструктурованої поверхні полягає в напорошенні вісмуту у надвискому вакуумі на поверхню Si(001)-2×1 та прогріву в діапазоні температур від 770 ºК до 870 ºК [90]. Рушійною силою самозбирання наноліній є поверхневі напруження в результаті неспівпадання періодичності кристалічних граток адсорбата і підкладинки [91]. Незважаючи на те, що вони формуються з атомів металу, нанолінії характеризуються забороненою зоною і є електрично непровідними [92]. Також, вони можуть слугувати темплатою для адсорбції атомів та молекул, що відкриває шлях до створення вторинних одновимірних наноструктур (квантових дротів) із заданими електронними властивостями [93]. Достатньо повний огляд робіт по усім експериментальним та теоретичним аспектам дослідження наноліній Bi/Si(001) дається в роботі [94]. Слід зазначити, що атоми Bi, які належать нанолінії, фактично вбудовується у поверхневий шар атомів Si, що пов'язано із достатньо високою температурою приготування зразка. При нижчих температурах (~670 ºК) відпалу субмоношарового покриття у надвисокому вакуумі, атоми Bi дифундують по поверхні Si(001)-2×1 та формують нанорозмірні острівці щільно-упакованої фази адсорбату 2×1-Bi/Si(001) – цей випадок було досліджено безпосередньо автором цієї дисертаційної роботи. Таким чином, в залежності від температури приготування зразка можливо одержання як одновимірної так і двовимірної наностурктурованої субмоношарової плівки Bi на поверхні Si(001). При вирощуванні більш товстих плівок вісмуту на цій підкладинці, внаслідок неспівпадання симетрії кристалічних

граток, на інтерфейсі утворюється періодичний масив “узгоджуючих” дислокацій [95] та відбувається ріст суцільної високоякісної плівки Bi(111) із атомарно гладенькими терасами [96,97].

У зв’зку із більшою придатністю підкладинки, аніж Si(001), з точки зору симетрії, велика увага приділялась вирощуванню плівок вісмуту на Si(111). На підкладинці Si(111)-7×7 при T = 300 ºК було зафіксовано ріст плівки в режимі Странскі-Крастанова [98-101]. До ступеню покриття рівному 1 L (Ленгмюр – визначає експозицію підкладинки до атомів адсорбату, що відповдає моношару атомів при коефіцієнті прилипання рівному одиниці) утворюється однорідне змочувальне покриття у вигляді аморфних вісмутових кластерів. При прогріві до 920 ºК субмоношарової плівки, що була напорошена при 300 ºК, було зафіксовано утворення поверхнево однорідних фаз Bi/Si(111) зі ступенями покриття 1/3 L та 1 L [102]. Ці дві фази є надструктурами типу √3×√3 по відношенню до нереконструйованої площини Si(111) та являють собою впорядковані масиви мономерів або тримерів Bi [103]. Найцікавіше відбувається на наступному етапі росту плівки (> 1 L), коли формуються тривимірні острівці із нетривіальними властивостями. Детальні теоретичні розрахунки показали, що тривимірні острівці в системі Bi/Si(111)-7×7 складаються із псевдокубічної фази вісмуту, а їхні верхні грані являють собою поверхню (110) в ромбоедричній індексації [104]. Ця фаза є стабільною лише до загальної товщини плівки рівної 5 L (один моношар аморфних кластерів + чотири моношари власне псевдокубічної фази). Основна відмінність цієї кристалічної фази від ромбоедричної структури об’єму монокристалу вісмуту, полягає в розбитті плівки на паралельні шари двоатомної товщини із насиченням обірваних зв’язків на їхніх поверхнях. Через це, підвищеною стабільністю характеризуються три-вимірні острівці товщиною в парну кількість моношарів атомів Bi – спостерігались острівці з атомарно гладкою поверхнею та товщиною 2, 4 та 6 моноатомних шарів поверх змочувального моношару, причому також і на інших підкладинках [105]. Плівка, що складається з таких острівців є наноструктурованою, оскільки латеральні розміри таких острівців, так само як і

відстань між ними, лежать в діапазоні 10 нм. При подальшому рості плівки, розміри острівців збільшуються, відбувається їхня коалісценція і наноструктуризація плівки втрачається. Одночасно з цим, кристалічна структура всієї плівки конвертується в об'ємну, і продовжується ріст вісмутової плівки із поверхнею (111) в ромбоедричній індексації [106].

Цікавим є порівняння плівки вісмуту на підкладинках Si(111) та Ge(111), які обидві мають симетрію відповідну до симетрії поверхні Bi(111) – найсприятливішої для епітаксійного росту плівки. Основні відмінності між цими двома випадками очікуються внаслідок дещо більшої поверхневої періодичності (in-plane) гратки германію (0.4 нм) аніж кремнію (0.384 нм), та дещо вищої енергії адсорбції (на декілька десятих еВ на один атом адсорбату) вісмуту на Si(111), аніж на Ge(111) [107]. При покритті 1/3 L було зафіксовано фазу √3×√3, що утворюється внаслідок напорошення на підкладинку при температурі 590 ºК, або ж внаслідок прогріву до тієї самої температури після напорошення вісмуту на підкладинку при 300 ºК [108,109]. Ця поверхнева фаза є повністю аналогічною до 1/3 L (√3×√3)-Bi/Si(111). Також існує і аналог більш щільної фази, тобто 1 L (√3×√3)-Bi/Ge(111), в якій тримери Bi формують поверхневу гратку √3×√3 [110]. Вона була одержана шляхом напорошення вісмуту на германієву підкладинку при температурі близькій до кімнатної та подальшого прогріву до 700 ºК. Ця система досліджувалась на предмет сильного рашбівського спін-орбітального розщеплення на інтерфейсі Bi/Ge(111) [111], а також підповерхневої спінової поляризації в глибині підкладинки [112]. Зафіксована в цих роботах невиродженість по спіну електронних станів є результатом конкретної атомної структури та геометрії хімічних зв'язків наявних в цій фазі адсорбату, а також поверхневої однорідності (дальнього порядку), іншими словами відсутності двовимірної наноструктуризації інтерфейсу. Теоретичні розрахунки *ab-initio* повністю підтверджують стабільність та атомну структуру інтерфейсу, як мономерної так і тримерної фаз √3×√3 вісмуту на Ge(111), як власне і тих самих фаз в системі Bi/Si(111) [107]. Таким чином, можна констатувати розуміння структури та властивостей цих поверхневих систем, але одночасно і

відсутність в літературі інформації щодо процесів їхнього утворення. Зокрема бракує досліджень прямими методиками (сканувальна тунельна мікроскопія, атомна силова мікроскопія, електронна мікроскопія) процесів росту плівки вісмуту на підкладинці Ge(111). Виключенням можна було лише вважати роботу [113], де присутні певні фрагментарні дані про деякі етапи цього процесу. В той же час, робота [113] не дає загальної та детальної картини росту Bi/Ge(111), яка наприклад існує для випадку Bi/Si(111), зовсім не висвітлено аспекту наноструктуризації вирощуваної плівки, а також робиться волюнтаристський (тобто без достатніх експериментальних доказів, особливо в світлі відомого факту взаємної нерозчинності Bi та Ge [114]) висновок про вбудовування атомів Bi в поверхневий атомарний шар підкладинки. Отже, можна констатувати необхідність продовження досліджень процесів росту плівки Bi на Ge(111) в широкому діапазоні товщин (як менше, так і більше 1 L) та різноманітних взаємодій вісмутового адсорбату із германієвою підкладинкою, з метою остаточного з'ясування атомарної структури та електронних властивостей адорбату та модифікованої ним підкладинки.

I.4. Наноструктуризація 2-вимірних матеріалів на підкладинках

I.4.1. Графен, як історично перший 2-вимірний матеріал

Принципово новим класом адсорбата, що може утворювати плівку на певній підкладинці є двовимірні (2-вимірні, 2-dimensional, 2D) матеріали [115], особливу увагу до яких прикуто з 2004-го року, коли в лабораторії професора A. K. Geim вперше було продемонстровано існування 2D матеріала - графена [116], що було відзначено Нобелівською премією з фізики за 2010 рік. Останній був відомим як складова такого поширеного матеріалу як графіт, і упродовж багатьох десятиліть "у вільному стані" досліджувався лише теоретично [117]. Вважалося, що єдина атомна площина (0001) графіту, у вільному стані є нестабільною і має тенденцію до розпаду на фрагменти, які в свою чергу будуть згортатися у різноманітні три-вимірні вуглецеві наноструктури (фулерени, нанотрубки, нанокластери і т.д.). Це

було відображенням теорії термодинамічної нестабільності двовимірних кристалів, яка була фактично спростована спостереженнями графена та багатьох інших 2D матеріалів, що мали місце пізніше [118]. Серед цих матеріалів можна назвати BN, MoS_2, $NbSe_2$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ та багато інших [119]. Слід відзначити, що моношарові плівки (в т.ч. й цих матеріалів) широко досліджувалися в галузі фізики поверхні і до 2004-го року - достатньо змістовний огляд відповідних робіт по моношаровим графітовим та борнітридним плівкам можна знайти в [120]. Проте, саме усвідомлення того факту, що вони можуть бути самостійним матеріалом в моношаровій формі, дозволяє розглядати їх як новий клас адсорбата, що відрізняється від звичайних “тривимірних” речовин. Відповідно до цього, можна говорити про новий тип об’єктів досліджень адсорбат-підкладинка, що дає підстави сподіватися на утворення нових типів наноструктурованих поверхонь. Саме цей аспект двовимірних матеріалів і будемо розглядати в даній роботі.

Карбон, був першим хімічним елементом, існування якого було продемонстровано у вигляді 2D кристалу, що прямо підтверджується TEM-методикою, див. рис. I.6 [121]. Цей кристал являє собою цілісну атомну площину (0001) монокристалу графіту, яка отримала назву “графен” (g-C). В цій площині

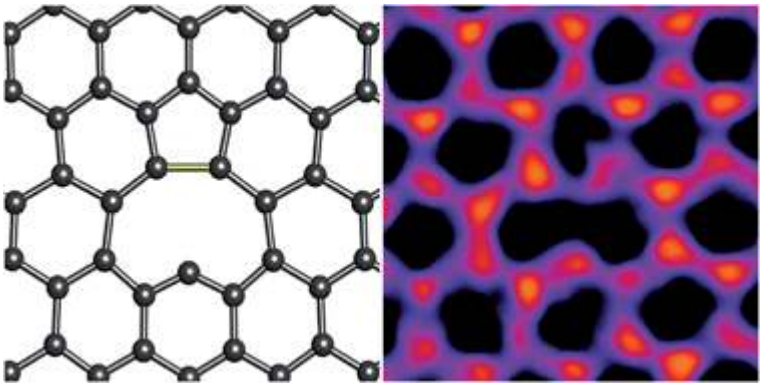

Рис. I.6. Знімок ділянки графенової мембрани підвішеної у вільному стані, одержаний методом трансмісійної електронної міероскопії із атомною роздільною здатністю (праворуч) та відповідна атомарна модель (ліворуч), включаючи наявний на ділянці дефект вакансійного типу [121].

атоми Карбону розташовані у вузлах гратки, що за формою відповідає бджолиним сотам. Симетрія гратки є гексагональною, періодичність в площині (0001) дорівнює 0.246 нм, кількість атомів в елементарній комірці дорівнює двом. Графен є унікальним матеріалом перш за все з точки зору його електронних властивостей: рухливість носіїв заряду може досягати 230000 $см^2/Вс$, закон дисперсії нагадує аналогічний закон для безмасових ферміонів, при кімнатній температурі спостерігається напівцілий квантовий ефект Хола [122,123]. Огляд сучасних робіт присвячених електронним властивостям графену можна знайти в [124,125].

На прикладі графену на діоксиді кремнію, коротко зупинимось на структурі графену на атомарно гладеньких діелектричних підкладинках. Зрозуміло, що саме такі системи мають широкі перспективи для застосування в різноманітних наноелектронних приладах, а по суті, відкривають шлях до абсолютно нового класу 2D інтегральної електроніки [126], в якому усі компоненти (активні, пасивні та з'єднувальні) будуть являти собою фрагменти єдиної графенової площини. Створення таких схем, наприклад на базі одноелектронних транзисторів [127], буде неодмінно вимагати літографічного структурування в площині інтерфейсу. Найпоширенішою серед таких систем (і першою, яку було реалізовано) є g-C/SiO_2 [128], не в останню чергу завдяки надзвичайній доступності (через масове виробництво кремнієвих пластин для потреб мікроелектроніки) високоякісних поверхонь SiO_2 (з нерівностями поверхні в субнанометровому діапазоні), які є абсолютно стабільними у звичайному повітряному середовищі. Процедура отримання графенової плівки, т. зв. ексфоліація [129], базується на механічному контакті SiO_2 із поверхнею зразка високоорієнтованого піролітичного графіту (англ. HOPG - highly oriented pyrolithic graphite). При цьому, площа вкрита власне графеном (тобто єдиним моношаром) складає лише невеликий відсоток від загальної на макроскопічному зразку. Швидка локалізація аутентичних графенових ділянок, шляхом простого спостереження у стандартному оптичному мікроскопі, є можливою лише завдяки унікальним оптичним властивостям графену [130], і саме цей фактор відкриває шлях до будь яких подальших експериментальних

маніпуляцій та вивчення системи g-C/SiO_2. На цьому інтерфейсі не спостерігається ніякого іншого вигину графенової площини аніж внаслідок відтворення залишкових нерівностей на самій підкладинці [131,132]. Таким чином, через слабкість взаємодії плівка-підкладинка (фізісорбований стан) інтерфейс g-C/SiO_2 не можна віднести до наноструктурованих. Нещодавній огляд властивостей та методів нанесення графену на різноманітні діелектричні підкладинки можна знайти в роботі [133]. Внаслідок хімічної інертності, поверхні останніх можуть існувати у звичайному повітряному середовищі, тому методи нанесення відрізняються простотою у реалізації. Їхня суть це прямий механічний контакт монокристалу графіту із поверхнею діелектрика, внаслідок чого існує певна імовірність відокремлення одиночної графенової площини та перенесення її на підкладинку [134].

I.4.2. Графен на металічних підкладинках

В подальшому звернемо увагу на відомі з літератури аспекти взаємодії графенової площини із різноманітними підкладинками, та можливостях отримання таким шляхом нових поверхневих наноструктур. В цьому контексті надзвичайно важливим класом систем є g-C/Me (тобто графен на металічних підкладинках), яким присвячено нещодавній огляд [135]. Оскільки атомарно чиста поверхня більшості металів може бути отримана лише у надвисокому вакуумі [136], графенове покриття формувалося при підвищеній температурі або шляхом хімічної реакції металу із парами вуглеводневих сполук при достатньо низькому тиску (етилен, пропан, метан, ацетилен, циклогексан, n-гептан, бензен, толуен, тощо), або ж шляхом сегрегації вуглецевих забруднень монокристалу із об’єму на поверхню [137]. В останньому випадку, маємо фактично справу із “недоочищеною” металічною поверхнею, адже як правило, типова процедура одержання атомарно чистої металічної поверхні включає в себе прогрівання в атмосфері кисню, саме з метою видалення дифундуючого з об’єму вуглецю. Якщо ж метою приготування зразка є не атомарно чиста поверхня а моношарова вуглецева плівка, то зразок витримується у надвисокому вакуумі (без напуску кисню в камеру) при підвищеній

температурі (як правило починаючи від 1000 ºК), яка забезпечує дифузію вуглецю з об'єму (який завжди можна вважати джерелом атомів Карбону) на поверхню.

Розглянемо основні типи взаємодії та структури інтерфейсу в системі g-C/Me. Підкладинка Ni(111) характеризується періодичністю кристалічної гратки в площині поверхні рівною 0.249 нм, що дуже близько до сталої гратки графену, в результаті, на ній формується структура інтерфейсу 1×1, іншими словами, внаслідок практично повного співпадання симетрії та періодичності граток адсорбату та підкладинки, ніякі надструктури не утворюється [138]. Графен на Ni(111) є хемосорбованим, тобто між атомами металу та Карбону утворюються хімічні зв'язки, відстань між площиною графену та верхнім атомним шаром підкладинки становить ~ 0.21 нм [139]. Цікаво, що утворення хімічних зв'язків не змінює sp^2 гібридизацію атомних орбіталей всередині самого графенового шару. Загалом же система g-C/Ni(111) є сильно-зв'язаною та кристалографічно узгодженою, проте не наноструктурованою.

Pt(111) не утворює хімічних зв'язків із графеновим шаром, що таким чином фізично сорбується на відстані 0.37 нм від поверхні [140]. Графеновий шар залишаєтья гладеньким, проте внаслідок слабкого зв'язку із підкладинкою є можливими різні взаємні орієнтації двох кристалічних граток. Поверхнева періодичність Pt(111), що дорівнює 0.277 нм, досить суттєво відрізняється від поверхневої періодичності графену, що призводить до формування т. зв. муарівських супергграток. Останні спостерігались за допомогою СТМ, причому, на одному й тому самому зразку було зафіксовано співіснування до шести різних муарівських періодичностей від 0.5 нм до 2.1 нм [141,142]. Таким чином, система g-C/Pt(111) ілюструє виключно кристалографічний фактор наноструктуризації, тобто внаслідок неспівпадання граток на атомарно гладенькій поверхні відбуваються довгоперіодичні зміни електронної структури та взаємного розташування атомів плівки та підкладинки.

Ru(0001) характеризується поверхневою періодичністю 0.271 нм, що також дає велику неузгодженість граток із графеном, але на відміну від Pt(111), в цьому

випадку, аналогічно до Ni(111), існує сильна взаємодія між графеном та металом. Отже, тут також буде присутня муарівська супергратка, проте у новій якості: відповідно до муарівської періодичності змінюються умови хемосорбції, що дає сильно та слабко зв'язані ділянки графенового шару. Їхні висоти над поверхнею Ru(0001) виявляються рівними 0.22 нм та 0.37 нм відповідно [143]. Таким чином, інтерфейс g-C/Ru(0001) є наноструктурованим внаслідок вигину графенового шару з амплітудою 0.15 нм та латеральною періодичністю, що відповідає 11-ти кратній періодичності в площині Ru(0001): 11 × 0.271 нм = 2.98 нм [144,145]. Одинадцять елементарних комірок Ru(0001) за загальною довжиною уздовж кристалографічного напрямку $[10\bar{1}0]$ приблизно відповідають дванадцяти елементарним коміркам g-C(0001): 12 × 0.246 нм = 2.95 нм. Оскільки індексація поверхневих надструктур на інтерфейсі, згідно загальноприйнятої конвенції, відноситься до періодичності підкладинки, дану систему слід позначати як g-C/Ru(0001)-11×11. Детальні експериментальні та теоретичні дослідження показали, що причиною періодичного вигину графену на Ru(0001) є сильний зв'язок адсорбат-підкладинка при розташуванні атомів Карбону поперемінно безпосередньо над поверхневим атомом підкладинки та над атомом її другого або третього (вглибину) шару, а також слабкий зв'зок при розташуванні атомів Карбону поперемінно над атомами Ru другого та третього шарів підкладинки [146]. Через неспівпадання граток, області з таким типами зв'язку повторюються у площині поверхні через кожні 11 елементарних комірок підкладинки або кожні 12 елементарних комірок графену, тобто із періодичністю ~ 3 нм.

На прикладі системи g-C/Ru(0001)-11×11 можна пересвідчитись в існуванні по суті окремого класу наноструктурованих поверхонь (рис. I.7). Їхньою відзначною рисою є наявність 2D матеріалу, який сильно взаємодіє із підкладинкою, на якій він адсорбований. Ця взаємодія повинна бути достатньою для наноструктуризації 2D шару (шляхом періодичного вигину) проте не призводити до його дефрагментації.

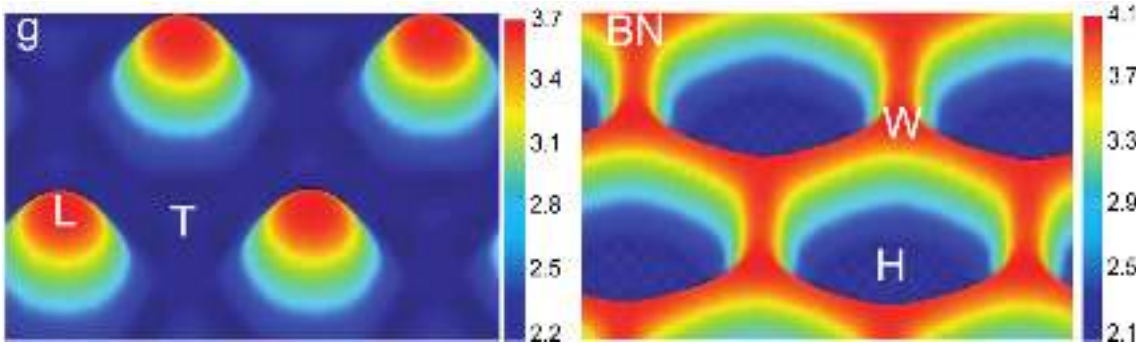

Рис. I.7. Результати теоретичного моделювання геометрії наноструктурованих інтерфейсів g-C/Ru(0001) та BN/Ru(0001) [146]. Одиницею виміру на шкалі висот є ангстрем. Періодичність розташування пагорбів (ліворуч, графен) та впадин (праворуч, нітрид бору) складає приблизно 3 нм.

З хімічної точки зору, це є утворення гібридних зв'язків між металічною та ковалентною електронними системами, яке не піддається формалізації в рамках лінійної комбінації чистих атомних s, p, d... орбіталей. Окрім Ru є ряд інших металів (зокрема Ni, Co, Pd), які належать до цього класу, в той час як, наприклад, поверхні Al, Ag, Cu та Pt відносяться до класу слабко взаємодіючих із графеном [147]. Зрозуміло, що система g-C/Ru(0001)-11×11 та їй подібні є фізичним явищем такого ж рангу як і наприклад реконструкція Si(111)-7×7. Враховуючи, що при наявності сильно-взаємодіючого адсорбату, релаксація металічної підкладинки може сягати декількох атомних шарів у глибину [148], загальна кількість атомів, які можна віднести до елементарної комірки надструктури інтерфейсу може сягати декількох сотень. Характерні розміри таких надструктур лежать в діапазоні одиниць нанометрів і наноструктуризація поверхні досягається без дії будь-яких просторово-структурованих впливів на зразок. Отже, цей новий клас систем є надзвичайно важливим для вивчення як з фундаментальної точки зору (новий тип об'єктів дослідження у фізиці поверхні), так і в контексті можливих практичних застосувань наноструктурованих поверхонь.

I.4.3. Графен на напівпровідникових підкладинках.

Окрім металічних та діелектричних підкладинок, очевидний інтерес викликає також і поєднання графену із напівпровідником. Одразу прослідковуються перспективи практичних застосувань таких систем в оптоелектронних приладах, внаслідок надзвичайно високої прозорості графену для електромагнітного випромінювання видимого діапазону [149]. Враховуючи також і високу електричну провідність, легко передбачити, що графенова плівка може слугувати практично ідеальним прозорим електродом в оптичних випромінювачах (світлодіодах, лазерах) або фотодетекторах. Окрім цього, контакт графену із напівпровідником може бути цікавим з точки зору поєднання елементів традиційної "тривимірної" мікроелектроніки та графенової 2D наноелектроніки [150].

Огляд графену на широкозонному напівпровіднику (різні політипи SiC) було дано в роботі [151]. Процедура одержання графену на поверхні SiC потребує надвисокого вакууму, проте не вимагає ніяких інших дій окрім нагрівання. Єдиний шар графену, а при більш тривалому нагріванні і декілька шарів або графітова плівка, утворюються внаслідок термічного розпаду матеріалу зразку на вуглець і кремній та сублімації останнього у вакуум (графітизація) при температурах порядку 1500 ºК [152]. Поверхня SiC(0001), особливо 4H та 6H політипів SiC, досить широко досліджувалась у літературі, через технологічну важливість для створення приладів високої потужності, силової, надвисокочастотної та опто-електроніки, радіаційно стійких та високотемпературних активних елементів [153], а також у зв'язку із надзвичайною різноманітністю типів її поверхневих реконструкцій [154,155]. Останні утворюють цілий "спектр" від поверхні вкритої шаром кремнію (формується при нагріванні зразка у надвисокому вакуумі із одночасним напорошенням кремнію) до поверхні вкритої ультратонким шаром графіту (формується при нагріванні зразка у надвисокому вакуумі): Si(111)-7×7, SiC(0001) - 2×2, 3×3, 5×5, 6×6, √3×√3, 2√3×2√3, 2√3×6√3, 6√3×6√3, HOPG(0001) [156-159]. Одна із найбільш інтригуючих реконструкцій була ідентифікована як 6√3×6√3 за допомогою методики ДПЕ, проте виявляла надструктуру 6x6 при

спостереженні за допомогою СТМ. Планарна періодичність нереконструйованої SiC(0001) складає 0.308 нм, таким чином надгратка 6x6 має періодичність 1.848×1.848 нм і ця поверхня відноситься до класу наноструктурованих. Початкові спроби інтерпретації припускали наявність реальної надструкутри 6x6 безпосередньо на інтерфейсі між SiC та певною плівкою “графітової природи”, що внаслідок інтерференції давало б дифракційну картину 6√3×6√3 в ДПЕ [160-162]. Проте вичерпний аналіз методами СТМ, ДПЕ та електронної спектроскопії засвідчив відсутність графіту на такій поверхні. Натомість, дані ДПЕ пояснюються одночасним існуванням на поверхні зразка суміші реконструкцій 6×6, 5×5 та √3×√3 [163,164]. Такий стан поверхні є проміжним перед початком справжньої графітизації, що відбувається при температурах вищих за ~1400 ºK, першим етапом якої є формування фрагментів графенового шару. З іншого боку, це яскравий приклад реконструйованої та наноструктурованої, проте неперіодичної поверхні.

Інтерфейс між графеном та SiC відрізняється якісно від ситуації на металічних або діелектричних підкладинках. В даному випадку, безпосередньо між SiC та графеном можуть утворюватись міцні коваленті зв’язки, в той час як наступний шар графену вже буде утримуватись на підкладинці лише за рахунок ван-дер-Ваальсової взаємодії [165]. Враховуючи велике неспівпадання сталих гратки, не дивно, що перший шар графену може існувати на SiC(0001) лише у вигляді окремих фрагментів, а саме у вигляді так званої “наносітки” (nanomesh), тобто перфорованого графенового шару [166-168]. Періодичність такої наносітки лише приблизно відповідає надструктурі 6×6 по відношенню до нереконструйованої SiC(0001), а насправді може дещо відрізнятись від 1.848×1.848 нм, зокрема в залежності від температури та тривалості прогріву зразка в процесі графітизації. Таким чином, унікальна особливість системи g-C/SiC(0001) полягає в тому, що надзвичайно сильна взаємодія підкладинки із графеном призводить до дефрагментації останнього, чого не спостерігалось на металічних або діелектричних підкладинках (рис. I.8).

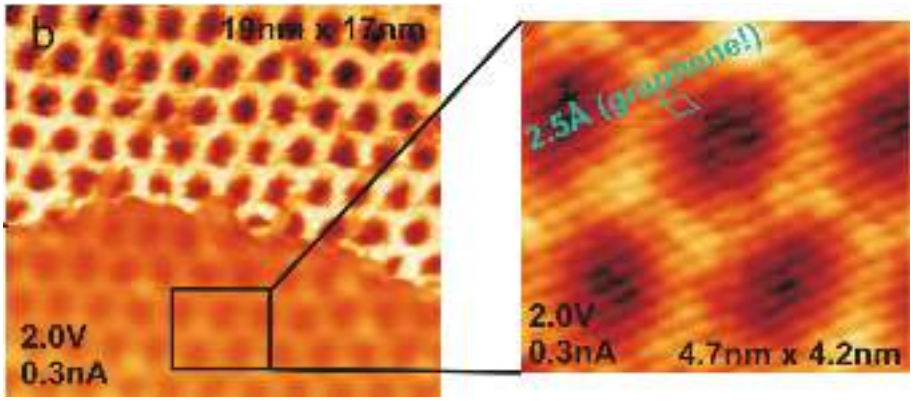

Рис. I.8. СТМ зображення наносітки перфорованого графену на підкладинці 4H-SiC(0001) – верхня половина зображення; в нижній половині зображення наносітка є вкритою додатковим суцільним шаром графену [151].

Починаючи з такого стану, подальша графітизація призводить до формування вже цілісних графенових шарів, кількість яких залежить від термічної експозиції, а морфологія до певної міри відтворює нерівності інтерфейсної надструктури 6×6, що лежить під ними [169,170]. Зокрема, у випадку першого цілісного графенового шару, він виглядає аналогічно до графену на металічних підкладинках, проте його просторово-періодичний вигин не є результатом неспівпадання граток графену та підкладинки, а натомість є наслідком відтворенням морфології нижчого нецілісного графенового шару.

При аналізі вищенаведених літературних джерел, звертає на себе увагу певна невизначеність рецептів приготування конкретної графенової наноструктурованої поверхні (один, два або інша кількість шарів графену) на підкладинці SiC(0001). На одному й тому самому зразку одночасно спостерігались області без графенового покриття, з одним або двома шарами графену. Приготування зразків як правило включало прогрівання зразка після попереднього насичення поверхні атомами Силіцію і завжди просувалось в напрямку графітизації, тобто збіднення приповерхневої області на кремній. В той же час, нерозкритим залишалось питання, чи є можливим зворотній процес, тобто чи можна вже після формування графіту на поверхні зразка, зменшити його товщину до одного чи лише частини моношару

шляхом напорошення кремнію та прогрівання зразка. З'ясування такої можливості є, очевидно, доволі цінним для розробки фізичних основ нелітографічної методики одержання наноструктурованого 2D матеріалу.

Звертає на себе увагу прогалина в класах підкладинок, на яких досліджувався графен – серед різномаїття металічних та діелектричних матеріалів, а також карбіду кремнію, відсутні напівпровідники із помірною шириною забороненої зони, наприклад кремнієві або германієві підкладинки. Вуглець та кремній характеризуються стовідсотковою взаємною розчинністю, що проявляється в існуванні такої сполуки як SiC [171]. Атомарно чиста поверхня кремнію може бути утворена та існувати лише в умовах надвисокого вакууму, а джерелом вуглецю, що є необхідним для формування графену, можуть бути газоподібні вуглеводневі сполуки, які напускаються у вакуумну камеру. Для перетікання хімічної реакції перетворення вуглеводню у графен потрібна термічна активація, але це в свою чергу буде стимулювати утворення SiC в приповерхневому шарі зразка [172]. Ця обставина робить нанесення графену на поверхню кремнію шляхом хімічно-парового осадження (в англомовній літературі – chemical vapor deposition, CVD) проблематичним. Залишається також можливість прямого механічного контакту Si(001)-2×1, Si(111)-7×7 і т.п. із монокристалом графіту (аналогічно до методики, що застосовується для одержання g-C/SiO_2 в повітряному середовищі) [173], проте технічні складності пов'язані із реалізацією цієї технології у надвисокому вакуумі є надто суттєвими, в результаті чого система g-C/Si залишається до цього часу недослідженою. На противагу кремнію, в германії розчинністю вуглецю у твердій фазі можна знехтувати [174], таким чином в системі g-C/Ge буде відсутньою хімічна рушійна сила, що спричиняла б перемішування між плівкою та підкладинкою. Це було підтверджено експериментально в роботі [175], авторам якої вдалося нанести монашар графену на германієву підкладинку методом хімічно-парового осадження при нормальному тиску. На жаль, ними не було наведено ніякої інформації про кристалографічну орієнтацію та стан германієвої підкладинки, проте факт невакуумної процедури приготування зразка, говорить про те, що найбільш імовірно

не було досягнуто ідеального інтерфейсу між графеном та атомарно чистим германієм. У випадку епітаксійної плівки графену, очевидним вибором орієнтації германієвої підкладинки з точки зору симетрії є (111), що звертає нашу увагу на систему g-C/Ge(111), яка практично не досліджена у літературі. З точки зору присутності вуглецю на атомарно чистій підкладинці Ge(111), відомою була лише робота [176], в якій зафіксовано утворення надструктури $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ внаслідок присутності 0.12 L вуглецю на Ge(111), що очевидно не є випадком утворення графену. Отже, безсумнівно, переспективним можна вважати подальші спроби створення інтерфейсу g-C/Ge(111) та всебічне вивчення його властивостей.

I.4.4. Споріднені із графеном 2-вимірні матеріали

З точки зору вивчення спонтанної наноструктуризації дво-вимірних матеріалів внаслідок взаємодії із підкладинкою, цікавими є не тільки варіації типу підкладинки для графенової плівки, але також і власне самого двовимірного матеріалу. В цьому контексті особливий інтерес викликає нітрид бору (BN), що є ізоструктурною сполукою по відношенню до вуглецю. Це означає, що при заміні будь-яких двох атомів Карбону, між якими існує хімічний зв'язок в певній стабільній вуглецевій кристалічній або молекулярній структурі, на атоми Нітрогену та Бору, нова одержана структура буде також стабільною [177]. Такі заміни можна проводити в довільних комбінаціях, одержуючи безперервний ряд сумішей бору, азоту та вуглецю від чисто вуглецевих структур до чистого нітриду бору. З точки зору фізичної електроніки, комбінація графену та відповідного моношару гексагонального політипу BN, є надзвичайно цікавою, адже це по суті є комбінацією провідника та ізолятора в межах двовимірної площини. В той же час дво-вимірні суміші BNC із заданим елементним складом та латеральним масштабом перемішування можуть бути перспективними для одержання певних матеріалів із наперед заданими напівпровідниковими властивостями. Вивчення та розробка фізико-хімічних основ технології створення таких систем можуть бути ще одним кроком до практичної реалізації інтегральної 2D наноелектроніки [178,179].

Як було обговорено вище, ключову роль у наноструктуризації двовимірного матеріалу грає достатньо сильна взаємодія із підкладинкою. Однак, у випадку із BN/Ni(111), інтерфейс залишається неструктурованим, не дивлячись на яскарво виражену хемосорбцію моношару гексагональної модифікації нітриду бора (h-BN, аналог графіту) – відстань між плівкою та Ni(111) порядку 0.21 нм [180,181]. Це відбувається внаслідок близькості сталих гратки в площині h-BN(0001), що дорівнює 0.25 нм, до сталої гратки в площині Ni(111). Таким чином, інтерфейс BN/Ni(111) є аналогічним до вищеобговореного g-C/Ni(111) – в обох випадках структура інтерфейсу визначається як 1×1, тобто через практично повну узгодженість граток підкладинки та 2D матеріалу не утворюється ніякої надструктури і не відбувається ніякої наноструктуризації. Інші металічні підкладинки можуть бути слабкіше зв'язані з плівкою BN ніж Ni(111), зокрема до цього класу належить, наприклад, Cu(111) [182]. Серед сильно взаємодіючих із BN підкладинок серед ряду металів виділяються Rh(111) та Ru(0001), причому остання дає найбільш сильний зв'язок [183]. Такий висновок можна зробити виходячи із розрахунків енергії зв'язку на основі теорії функціоналу густини, порівнюючи родій та рутеній із іншими підкладинками [185]. Ці дві поверхні є досить подібними як за атомною структурою (поверхнева періодичність Rh(111) становить 0.27 нм) так і за хімічними властивостями. Тут присутні обидва фактори: сильний зв'язок та велике неспівпадання граток, отже є підстави очікувати наноструктуризації інтерфейсів BN/Rh(111) та BN/Ru(0001), наприклад, як на рис. I.7. При спробі одержати моношар BN на Rh(111) методом хімічно-парового осадження була одержана надзвичайно нетривіальна періодична наноструктура, що складалася із двох взаємопроникаючих перфорованих шарів BN – т. зв. "наносітка" (англ. "nanomesh") [185]. Такий висновок було зроблено на основі прямого спостереження наносітки за допомогою СТМ, її латеральна періодичність виявилась рівною ~ 3.2 нм. Одразу ж постала аналогія із вищерозглянутим перфорованим першим шаром графену на SiC(0001). Окрім цього, h-BN також досліджувався методикою ДПЕ на Pt(111) та Ru(0001), в результаті чого були виявлені надструктури BN/Pt(111)-10×10 та

BN/Ru(0001)-12×12 відповідно, тобто із просторовими періодами ~ 2.77 нм та ~ 3.25 нм [186]. Ці періоди, в свою чергу, співпадають із 11-ма та 13-ма періодами гратки h-BN(0001), тобто наноструктури інтерфейсів є биттям двох близьких просторових частот, тобто граток підкладинки та плівки: (11×11)BN/(10×10)Pt, (13×13)BN/(12×12)Ru. Аналогічним биттям є і обговорена вище надструктура графену на рутенії (12×12)g-C/(11×11)Ru, результатом чого було спостережуване в СТМ періодичне вигинання графенової площини. В той же час, складна наносітка на інтерфейсі BN/Rh(111), вказувала на те, що у сильно-взаємодіючих системах із суттєво неспівпадаючими гратками можливе спонтанне утворення наноструктур значно складніших за вигнуту, проте цілісну, площину h-BN(0001), а також на можливість значного розширення різномаїття поверхневих наноструктур, які є похідними від графена. Це визначає ще один актуальний напрямок в царині спонтанно наноструктурованих поверхонь, а саме, системи типу $(BN)_xC_y$/Ru(0001) в усьому діапазоні можливих значень x та y.

I.5. Наноструктуровані 2-вимірні матеріали як нанотемплати

Наноструктуровані поверхні, зокрема вищеобговорені реконструйовані грані монокристалів напівпровідників або інтерфейси типу 2D/Me, є не тільки нетривіальними наноструктурами самі по собі, але й можуть породжувати наноструктури нових типів. Це можна здійснити шляхом використання неоднорідностей кристалічної або електронної структури початкової поверхні для локально селективної адсорбції атомів або молекул, зокрема із газової фази. Атоми, що потрапляють на поверхню, можуть збиратися у нанокластери в межах окремих елементарних комірок наноструктурованого інтерфейсу, в разі якщо останні являють собою локалізовані потенціальні ями для атомів відповідного адсорбату. У випадку адсорбції молекул певного розміру (співмірного з елементарною коміркою), можна очікувати утворення впорядкованих молекулярних масивів із періодичністю в нанометровому діапазоні та симетрією, що відповідають

періодичній наноструктурі інтерфейсу. За таким сценарієм створення похідної наноструктури, вихідна наноструктурована поверхня відіграє роль так званої нанотемплати [187], тобто підкладинки, адсорбція на яку атомів або молекул призводить до їхньої організації у впорядковану наноструктуру, знову ж таки, без додаткової дії будь-яких просторово-структурованих факторів, і якщо адсорбція тих самих атомів або молекул на якусь іншу атомарно гладеньку підкладинку не призводила б до появи таких наноструктур.

Не дивно, що найбільш досліджена спонтанно наноструктурована поверхня Si(111)-7×7 досить активно використовувалась в якості молекулярної або кластерної нанотемплати [188]. Наприклад, шляхом напорошення індію на цю підкладинку у надвисокому вакуумі було досягнуто утворення нанокластерів цього металу із латеральними розмірами в межах однієї половини елементарної комірки та із періодичністю розташування в площині поверхні ідентичною до надструктури 7×7 [189]. В даному випадку, основну роль відігравали відмінності електронної структури та хімічної реакційної здатності двох нееквівалентних половин елементарної комірки надструктури 7×7. Окрім самозбирання металічних нанокластерів на підкладинці Si(111)-7×7 було також досягнуто утворення регулярних масивів органічних молекул внаслідок їхньої селективної адсорбції навколо кутових ям (але не в них самих) [190], що є можливим внаслідок сильних відмінностей між хімічними властивостями області кутових ям та решти поверхні вкритої адатомами та рестатомами. Результатом такого уникання кутових ям адсорбованими молекулами стає утворення молекулярної наносітки із періодичністю 2.7 нм та діаметром отвору порядку 1 нм.

Поверхня Si(111)-7×7 є найпростішою (елементною) нанотемплатою, функціональність якої є результатом сильно неоднорідної в нанометровому масштабі електронної структури (в сенсі хімічних зв’язків та їхньої геометрії) реконструйованої поверхні [191]. В той же час, складні гетерогенні наноструктуровані системи також можуть використовуватись у якості нанотемплат [192]. Зокрема, природньо було б очікувати нанотемплатної функціональності від

графену модифікованого присутністю металічної підкладинки у випадку неспівпадаючих періодичностей кристалічних граток [193]. Створення впорядкованих масивів металічних нанокластерів було продемонстровано на прикладі системи Ir/g-C/Ir(111) [194]. В цій системі утворювалися нанокластери іридію, що складалися з певної кількості атомів, яку можна було регулювати в діапазоні від 4 до 130. Розташування кластерів повторювало геометрію суперструктури інтерфейсу, що утворювалась внаслідок суперпозиції граток підкладинки Ir(111) та графену g-C(0001), та являла собою неспівмірну муарівську супергратку 9.32×9.32 із періодичністю 2.53 нм. Сам графеновий шар був утворений шляхом конденсації продуктів піролізу етилену на атомарно чистій підкладинці Ir(111) [195] і являє собою приклад слабко взаємодіючої системи [196]. Різні типи локальної конфігурації атомів Іридію та Карбону призводять до варіацій електронної структури та утворення хімічних неоднорідностей на поверхні графенового шару [197]. Ті з цих неоднордіностей, що являють собою місця із найбільшою енергією адсорбції для зовнішніх атомів металу, якраз і слугують центрами утворення та локалізації нанокластерів - області де атоми C розташовані над атомами другого (вглибину) шару підкладинки Ir(111).

Графенова наносітка, що утворюється на SiC(0001), також може слугувати нанотемплатою, що було продемонстровано шляхом створення впорядкованих масивів молекул фталоцианіну міді а також монодисперсних масивів нанокластерів кобальту [198]. В даному випадку, графен стає нанотемплатою не внаслідок просторової модифікації суцільної графенової плівки, а в її дефрагментації та відповідному формуванні неоднорідної поверхні, де ділянки графену чергуються із ділянками карбіду кремнію.

Проміжним варіантом нанотемплати між слабко взаємодіючою системою g-C/Ir(111)та перфорованим графеном в системі g-C/SiC(0001) є 2D матеріал, що зберігає суцільність проте в його площині чергуються ділянки, де характер взаємодії із підкладинкою можна вважати хемосорбцією або фізісорбцією, як наприклад в системі BN/Ir(111) [199]. Наслідком такої ситуації є просторово

періодичний вигин графенової площини із суттєвою амплітудою, що веде до модифікації її електронної структури, та як наслідок, підсиленої нанотемплатної функціональності [200]. В сильно-взаємодіючих системах типу 2D/Me очікується комбінований механізм нанопозиціонування атомів або молекул, пов'язаний з нанометровими неоднорідностями як електронної, так і геометричної структури 2D матеріалу [201]. Вже для першої системи, що відноситься до цього класу й де було продемонстровано наноструктурований інтерфейс, а саме h-BN/Rh(111), також вказано й на широкі можливості його використання для створення впорядкованих молекулярних масивів [202]. Механізми утворення зв'язку адсорбат-підкладинка та його енергетика були вивченими теоретично для цієї системи та споріднених до неї h-BN/Ru(0001), h-BN/Cu(111) та h-BN/Ni(111) [203]. Таким чином, виникає очевидний інтерес до експериментальної реалізації наноструктурованих 2D/Me інтерфейсів із сильною взаємодією та їхньої апробації в якості нанотемплат. Зокрема, як зазначалося вище, серед найбільш сильно взаємодіючих металічних підладинок виділяється Ru(0001), в той час як експериментально недослідженими залишались моношари нітриду бора а також дво-вимірні суміші BN та C у довільних пропорціях на цій підкладинці. Отже, безсумнівно цікавим було б тестування можливих нанотемплатних властивостей систем h-BN/Ru(0001) та $(BN)_xC_y$/Ru(0001).

Що може бути обрано в якості відповідного адсорбату для тестування нанотемплати? Серед великої кількості молекул та елементних адсорбатів особливу увагу звертає на себе золото, що являє собою дуже яскравий приклад кардинальної зміни властивостей при переході від макроскопічних зразків до наноструктурованих форм [204]. Зокрема, будучи хімічно однією з найінертніших речовин у звичайній формі, золото стає ефективним каталізатором у вигляді наночастинок [205]. Система нанотемплата-наночастинки може розглядатися як модельний каталізатор і відповідно має бути протестована на стійкість щодо агресивного хімічного середовища при підвищених температурах [206]. В рамках цієї концепції, вбачається актуальним комплексне дослідження морфології таких систем як Au/h-

BN/Ru(0001) та Au/$(BN)_xC_y$/Ru(0001) а також впливу на неї окиснюючого середовища та температурних факторів.

I.6. Наноструктуризація поверхні в результаті хімічної реакції із адсорбатом

У попередньому підрозділі було обговорено складні наноструктури, що “еволюціонують” від атомарно гладенької підкладинки до первинної наноструктури внаслідок присутності 2D матеріалу, і далі, до вторинної наноструктури наступного шару адсорбату на утвореній 2D нанотемплаті. Практична цінність таких систем як модельних каталізаторів грунтуєтся на їхній стійкості (тобто морфологічній незмінності) в хімічно агресивних умовах (наприклад в кисневій атмосфері) та при підвищених температурах [207]. Оскільки атомарно гладенький стан підкладинки є очевидно необхідною умовою існування вищезгаданих систем типу “нанотемплата-наночастинки”, то постає природнє питання про зміни цього стану внаслідок перебування в окиснюючій атмосфері при підвищених температурах. Зокрема, вбачається можливість наноструктуризації металічної поверхні в результаті її окиснення, що в контексті взаємодії з киснем модельного каталізатора Au/h-BN/Ru(0001) привертає нашу увагу до системи O/Ru(0001) [208].

Взаємодія кисню з Ru(0001) є надзвичайно важливою також і з точки зору одержання двовимірних сумішей BNC, що в підрозділі I.4 окреслено як одне із завдань даної роботи. Відпал у середовищі O_2 є необхідним для видалення вуглецю (шляхом формування леткого вуглекислого газу) з приповерхневого шару зразку [209], якщо маємо на меті одержання чистої плівки BN внаслідок хімічної реакції відповідного прекурсора (як правило $B_3H_3N_3H_3$) із чистою поверхнею Ru(0001). В той же час, найпростіший спосіб одержання чистого графенового покриття на Ru(0001) це відпал монокристалу у надвисокому вакуумі (без напуску O_2), що спричиняє сегрегацію вуглецю з об’єму на поверхню. У проміжному випадку, якщо нітрид бору наноситься на поверхню Ru(0001), з якої вуглець видалено не остаточно, можна очікувати формування суміші вуглецю та нітриду бору у певній

пропорції. Таким чином, постає завдання контрольованого насичення киснем приповерхневого шару рутенієвого зразка, що по суті є вирощуванням плівки оксиду рутенію на підкладинці Ru(0001).

Наноструктурні аспекти окиснення поверхні Ru(0001) можуть проявлятися в острівковому характері росту плівки, аналогічно до режимів Странскі-Крастанова або Вольмера-Вебера, з тією лише різницею, що тривимірні острівці будуватимуться із використанням матеріалу підкладинки. Окиснення поверхні Ru(0001) починається з утворення впорядкованих поверхневих фаз атомів O на поверхні металу без проникнення у підповерхневу область [210]. При цьому, зі зростанням кількості адсорбованого кисню можуть утворюватись фази 2×2 з покриттям 0.25 МШ та 2×1 із покриттям 0.5 МШ [211]. В подальшому відбувається насичення до покриття 1 МШ зі структурою (2×2)-3O [212-213] та 1×1 [214], а потім і проникнення кисню у підповерхневі шари без формування рутенієвого оксиду [215]. Таким чином, утворюються острівці кисню між першим (поверхневим) та другим (приповерхневим) атомним шаром рутенію аж до від'єднання першого шару, та формування планарно однорідного прекурсорного стану O-Ru-O [216]. Завершальним етапом окиснення поверхні Ru(0001) є самолімітоване формування гетеро-епітаксіальної плівки RuO_2(110) товщиною 1.6 нм [217], причому поверхня RuO_2(110) [218] привертає велику увагу як надзвичайно ефективний каталізатор окиснення CO навіть при температурах нижче кімнатної [219].

Процеси окиснення Ru(0001) досліджені в літературі в основному спектроскопічними методиками а також шляхом чисельних розрахунків. В той же час, можна констатувати дуже обмежений об'єм наявної інформації щодо наноструктурних аспектів цих процесів, що вимагає застосування просторово чутливих методик дослідження. Так, методом СТМ було досліджено поверхню RuO_2(110) на підкладинці Ru(0001) та шляхом порівняння із теоретичними розрахунками встановлено її детальну атомарну структуру [220]. Вона характеризується виходом на поверхню паралельних рядів атомів Ru та т. зв. "місткових" атомів O. Вже в цій роботі, було відмічено суттєву неоднорідність

окиснених фаз в площині підкладинки, зокрема зафіксовано наявність як зерен RuO_2 так і моношарового покриття киснем Ru(0001)-(1×1)-O. Також, мікроскопічні аспекти росту фази RuO_2(110) внаслідок взаємодії Ru(0001) із киснем досліджувалися методом МЕНЕ (див. наприклад рис. I.9), що показало широке різномаїття наноструктур в плівці оксиду [221,222]. Достатньо повний нещодавній огляд досліджень RuO_2 можна знайти в роботі [223].

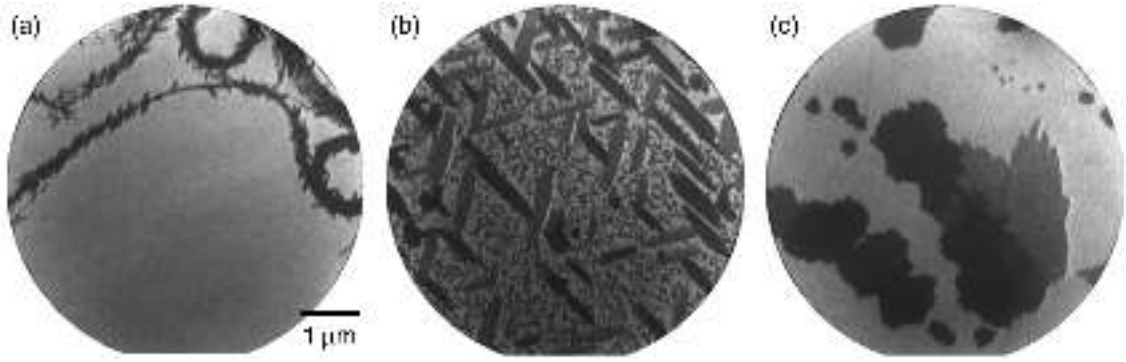

Рис. I.9. МЕНЕ зображення різноманітних наноструктур на окисненій поверхні Ru(0001) [221].

В цих дослідженнях було продемонстровано співіснування фаз (1×1)-O, O-Ru-O та RuO_2(110), а також анізотропний ріст останньої уздовж високосиметричних напрямків підкладинки Ru(0001). При цьому, плівка RuO_2(110) має досить розвинену мікро- та нано-структуру, причому остання залишається охарактеризованою недостатньо вичерпно, через невисоку латеральну роздільну здатність МЕНЕ методики, та її нечутливості до топографії поверхні зразка в перпендикулярному до її площини напрямку. У зв'язку із цим було розпочато СТМ дослідження початкових стадій росту RuO_2(110), що дало можливість зафіксувати появу зародків та мінімально необхідні для цього температуру підкладинки 500 К та тиск молекулярного кисню 1×10^{-5}мбар [224]. Також морфологію суцільної та частково десорбованих плівок було досліджено в роботі [225]. У випадку взаємодії підкладинки із атомарним киснем, найменші зародки RuO_2 з'являлись навіть при температурах порядку 300 ºК, що спостерігалось за допомогою СТМ [226-227].

Таким чином, наступним завданням даної роботи стало дослідження наноструктури насичених киснем поверхонь Ru(0001) методом сканувальної тунельної мікроскопії, тобто одержання інформації про топографію таких поверхонь із найвищою (атомною) роздільною здатністю. Метою такого дослідження є також і знаходження режимів окиснення Ru(0001), з метою ефективної наноструктуризації його поверхні, лише внаслідок хімічної реакції без впливу будь-яких просторово-структурованих факторів.

Висновки до розділу I

Виходячи із результатів одержаних іншими авторами викладених у вищезгаданих літературних джерелах, можна вважати актуальними наступні напрямки досліджень в галузі формування та діагностики наноструктурованих поверхонь:

- Розробка простого та універсального формалізму тунелювання, що враховував би як пружні так і непружні процеси, та одержання відповідної аналітичної формули для всієї вольт-амперної характеристики тунельного контакту;
- Розробка оригінальної, простої та дешевої п’єзоелектричної системи нанопозиціонування для сканувальних зондових мікроскопів;
- Детальне мікроскопічне вивчення атомарної будови (в т.ч. просторово локалізованих дефектів) базових напівпровідникових поверхонь в реконструйованому стані: Si(001)-c(8×8) та Ge(111)-c(2×8);
- Дослідження атомарних процесів росту Bi на Ge(111), взаємодії між ними, структурних та електронних особливостей наноструктурованої системи Bi/Ge(111);
- Створення та всебічне порівняльне дослідження самочинно наноструктурованих поверхонь на основі двовимірних матеріалів (графену, нітриду бора та їхніх сумішей) та різноманітних підкладинок: напівпровідникових Ge(111) та SiC(0001), металічної Ru(0001);

- Комплексне тестування нанотемплатної функціональності 2D матеріалів депонованих на металічні підкладинки 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).

Розділ II

Новітні експериментальні та теоретичні аспекти СТМ методики

II.1. Нова оригінальна система нанопозиціонування СТМ-зонду

II.1.1. Будова та принцип дії хрестовиноподібного сканера

В даному підрозділі розглянуто новий пристрій для нанопозиціонування, який було описано автором у роботі [228]. Розуміння принципів його побудови та функціонування може бути досягнуто найкращим чином шляхом порівняння із раніше відомими пристроями. Історично першою системою нанопозиціонуваня вістря-зонду в СТМі, що була створена його винахідниками Біннігом та Роером, є так звана триподна система, яку було проілюстровано на рис. I.2. Основною причиною створення саме такої системи була відносна легкість її виготовлення та доступність необхідних для цього компонентів. Дійсно, п’єзоелементи, що внаслідок лінійної деформації можуть використовуватися для переміщення певного об’єкту уздовж однієї осі, є надзвичайно розповсюдженими. Вони використовуються у величезній кількості різноманітних пристроїв на виробництві та навіть у побуті, а тому виготовляються серійно у великих кількостях. За таких умов, вартість п’єзолементів може складати менше одного долара за штуку, що робить їх надзвичайно привабливими для створення нестандартних експериментальних пристроїв, особливо зважаючи на подекуди обмежене фінансування наукових досліджень із негарантованим кінцевим результатом.

Після винайдення та успішної демонстрації можливостей СТМ та АСМ, відбувся бурхливий розвиток галузі скануючої зондової мікроскопії, що призвело до появи спеціалізованих систем нанопозиціонування зонду відносно поверхні зразка [229]. Найбільш зручними виявилися монолітні п’єзоелементи складної форми із декількома електродами, що забезпечували незалежне переміщення по трьом ортогональним координатам [230]. Серед них найбільш поширеними є трубчатий сканер (рис. II.1а) та хрестоподібний сканер (рис. II.2б). Їхньою спільною рисою є

наявність чотирьох секцій п’єзоматеріалу, що знаходяться під відповідними електродами, створеними на поверхні шляхом металізації. На рис. II.1а-б ці секції та електроди позначено як X1, X2, Y1 та Y2, а наявність металізації позначається точкою на поверхнях обернених до читача або стрілкою на прихованих поверхнях. Протилежні електроди для всіх чотирьох секцій є, як правило, суцільними (еквіпотенціальними) і сукупно позначені як Z. Таким чином, задаючи незалежні електричні потенціали елеткродів X1, X2, Y1 та Y2, при певному фіксованому значенні потенціалу на електроді Z, можна досягти незалежної деформації (скорочення або видовження) відповідних чотирьох секцій п’єзоелектричного матеріалу.

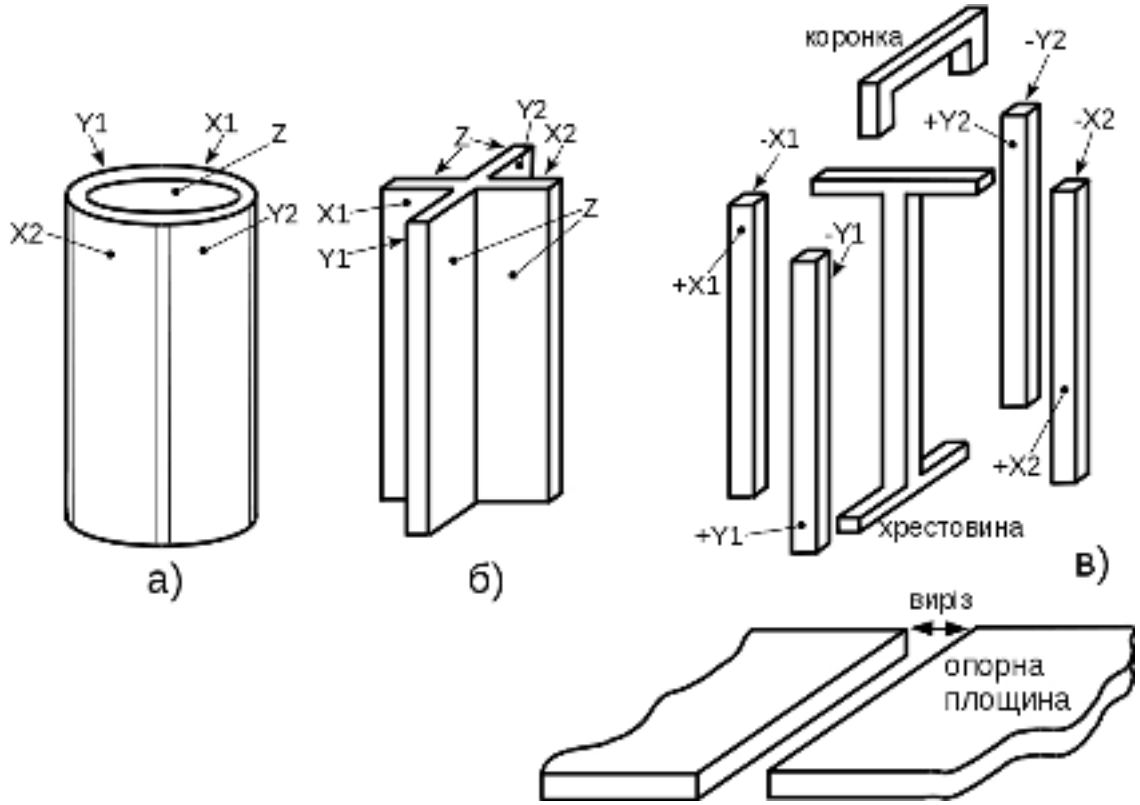

Рис. II.1. Сучасні системи нанопозиціонування для сканувальної зондової мікроскопії: а) трубчатий сканер; б) хрестоподібний сканер; в) новітній хрестовиноподібний сканер, що запропоновано у даній роботі (для полегшення сприйняття, сканер зображено у “розібраному” стані, де усі складові частини є відокремленими одна від одної).

Один торець трубчатого або хрестоподібного сканера закріплюється на певній реперній площині (по відношенню до якої зразок є нерухомим), в той час як вістря-зонд закріплюється на протилежному торці. Нееквівалентна деформація протилежних секцій (X1 та X2 або Y1 та Y2), призводить до втрати симетрії усього тіла сканеру відносно поздовжньої осі, тобто його вигину в сторону тієї секції, що набуває меншої довжини. Оскільки амплітудою деформації можна знехтувати у порівнянні із характерними геометричними розмірами сканеру, то такий вигин можна із великою точністю представити як зсув верхнього торця сканеру по відношенню до нижнього в площині XY. Якщо на верхньому торці закріплено вістря сканувального зондового мікроскопу, то шляхом вигину сканера у відповідному напрямі (а саме, прикладаючи необхідні для цього електричні потенціали до електродів від зовнішніх керованих джерел електричної напруги) можна досягти наперед заданої зміни координат X та Y вершини вістря. Окрім цього, зміна середньої довжини усіх чотирьох секцій по відношенню до стану із нульовим електричним полем у п’єзоматеріалі (тобто скорочення або видовження тіла сканера в цілому) буде давати переміщення його верхнього торця разом із закріпленим на ньому вістрям уздовж осі Z. Керуючи потенціалами на електродах X1, X2, Y1, Y2 та Z за спеціальним алгоритмом, можна довільно позиціонувати вістря по трьом ортогональним координатам (звичайно лише в межах максимального зміщення, що як правило визначається критично дозволеною напруженістю електричного поля у п’єзоматеріалі, типово від одиниць до декількох десятків мікрометрів).

Трубчатий та хрестоподібний сканер мають певні переваги перед триподним сканером. А саме, завдяки своїй монолітності, вони не вимагають додаткових операцій склеювання окремих п’єзоелементів у ортогональну збірку. Також їхній розмір є суттєво меншим уздовж двох з трьох ортогональних осей. Зменьшення розмірів є завжди корисним оскільки підвищує власну резонансну частоту сканеру, що в свою чергу робить СТМ менш чутливим до зовнішніх вібрацій. Також це актуально для мікроскопів, які мають бути адаптовані до умов надвисокого

вакууму, адже конструкція сучасних надвисоковакуумних камер передбачає розміщення усіх складових компонентів на спеціальних фланцях, як правило, із досить обмеженим прохідним діаметром. Особлива перевага трубчатого сканеру полягає в тому, що на даний час він виготовляється серійно багатьма виробниками та у великому асортименті. Це полегщує створення та довготривалу експлуатацію (що потребує заміни сканерів через старіння п'єзоматеріалу або внаслідок випадкових механічних пошкоджень) сканувальних зондових мікроскопів у численних дослідницьких лабораторіях по всьому світу.

Технологічна складність формування зразку п'єзоматеріалу нетривіальної геометричної форми, а також металізації відповідних поверхонь, зумовлює відносно високу собівартість трубчатих п'єзосканерів, що як правило складає декілька сотень доларів за штуку. Це не є проблемою для добре профінансованих закордонних лабораторій, проте в реаліях України є доволі значною сумою. Варто зазначити, що в Україні жодне підприємство не виготовляє подібних пристроїв, а отже виникають додаткові митні, бюрократичні та патентно-ліцензійні перепони для розвитку техніки сканувальної зондової мікроскопії у вітчизняних дослідницьких та науково-освітніх закладах.

Як вже зазначалося у попередньому розділі, аналіз раніше відомих та вищезгаданих систем нанопозиціонування зонду сканувальних мікроскопів, виявив доцільність розробки нової оригінальної системи, що суміщала б позитивні якості трубчатого та хрестоподібного сканерів із дешевизною виготовлення триподного сканеру. В результаті було розроблено новітню систему нано-позиціонування, що отримала назву "хрестовиноподібний сканер", яку зображено на рис. II.1в. Через відносно складну тривімірну структуру нового сканеру, на даному малюнку його зображено у розібраному стані, з метою дати уявлення про геометрію його складових компонент. Серед них ми бачимо чотири п'єзоелементи лінійного переміщення (X1, X2, Y1, Y2), що являють собою пластини п'єзоелектричного матеріалу із металізацією на двох протилежних сторонах. Відповідно, електроди на п'єзоелементах позначено як: +X1, -X1, +X2, -X2, +Y1, -Y1, +Y2, -Y2; металізацію

яку бачить читач позначено жирними точками, а ту, що знаходиться на прихованих від читача поверхнях - стрілками. Також до складу сканеру входять хрестовина та коронка, що з метою надвисоковакуумної сумісності можуть бути виготовлені з алюмінію або нержавіючої сталі. Система нанопозиціонування здійснює переміщення відносно опорної (реперної) площини, в якій створено виріз, достатній для занурення нижнього плеча хрестовини без механічного контакту. Для полегшення сприйняття повної структури пристрою в тривимірному просторі, на рис. II.2 показано проміжний (а) та кінцевий (б) етапи збирання складових сканера в діючу систему нанопозиціонування.

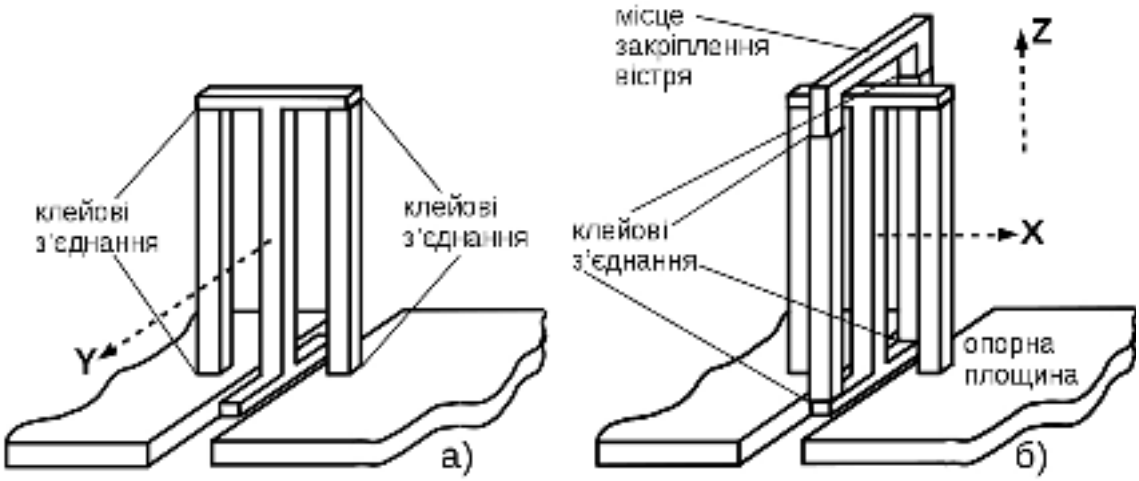

Рис. II.2. Етапи збирання хрестовиноподібного сканеру. а) Встановлення п'єзоелементів X1, X2 та центральної хрестовини. б) встановлення п'єзоелементів Y1, Y2 та коронки.

Спочатку, на опорній площині закріплюються п'єзоелементи X1 та X2, на протилежних кінцях яких, в свою чергу, встановлюється верхнє плече хрестовини. Жорстке з'єднання п'єзоелементів із хрестовиною та опорною площиною досягається застосуванням дво-компонентного епоксидного клею, що має бути надвисоковакуумно сумісним. Геометричні розміри та взаємне розташування усіх складових елементів є підібраним таким чином, що нижнє плече хрестовини знаходиться у прорізі опорної площини, причому між ними залишається видимий

проміжок, див. рис. II.2а. Це гарантує можливість для вільного обертання хрестовини навколо осі Y, у випадку не-еквівалентної деформації обох п'єзоелементів внаслідок подачі нерівних електричних напруг на п'єзоелементи X1 та X2. Максимальна амплітуда обертання є настільки малою, що не може бути помітною в масштабі рис. II.2.

Остаточна збірка всієї конструкції досягається з'єднанням нижнього плеча хрестовини із п'єзоелементами Y1 та Y2, а останніх із коронкою, див. рис. II.2б. Як і на попередньому етапі, усі з'єднання виконуються надвисоковакуумно сумісним клеєм, що є специфікованим для матеріалів, з яких виготовлено п'єзоелементи, хрестовину та коронку (специфікація типу метал-кераміка). Для забезпечення симетрії за координатами XY, розташування всіх чотирьох п'єзоелементів в проекції на вісь Z є ідентичним. При подачі нерівних одна одній електричних напруг на обкладинки п'єзоелементів Y1 та Y2, їхні актуальні довжини є також нерівними, що може бути представлене як обертання коронки навколо осі X. При цьому, в разі наявної нерівності довжин п'єзоелементів X1 та X2, коронка разом із хрестовиною будуть також повернутими і навколо осі Y. Нескінченно малі обертання (саме такими і є обертання в дійсній конструкції з достатньою точністю) коронки навколо осей X та Y можна подати як нескінченно малі лінійні переміщення верхньої точки середини коронки (точка закріплення вістря) уздовж осей Y та X відповідно. Таке переміщення знаходиться у повній аналогії до того, що його дають трубчатий та хрестоподібний сканер, а саме: рух вершини вістря по ділянці сферичної поверхні на достатньо малих відстанях апроксимує рух у площині XY, тобто сканування вістря в площині поверхні зразка. У гіпертрофованому вигляді такий рух демонструється художнім образом нової системи нанопозиціонування на рис. II.3 (ліворуч – система в стані рівноваги, при відсутності електричних напруг на всіх чотирьох п'єзоелементах, праворуч – при відхиленні вістря від початкового положення по обом координатам). Окрім руху вістря внаслідок нееквівалентної деформації різних п'єзоелементів, можливе також і зміщення уздовж осі Z, що виникає внаслідок відмінності середньої довжини всіх деформованих

п’єзоелементів від її значення у недеформованому стані. Ця особливість має бути врахована у алгоритмі визначення напруг, що мають бути подані на п’єзоелементи для переміщення вістря у певну точку із наперед заданими координатами.

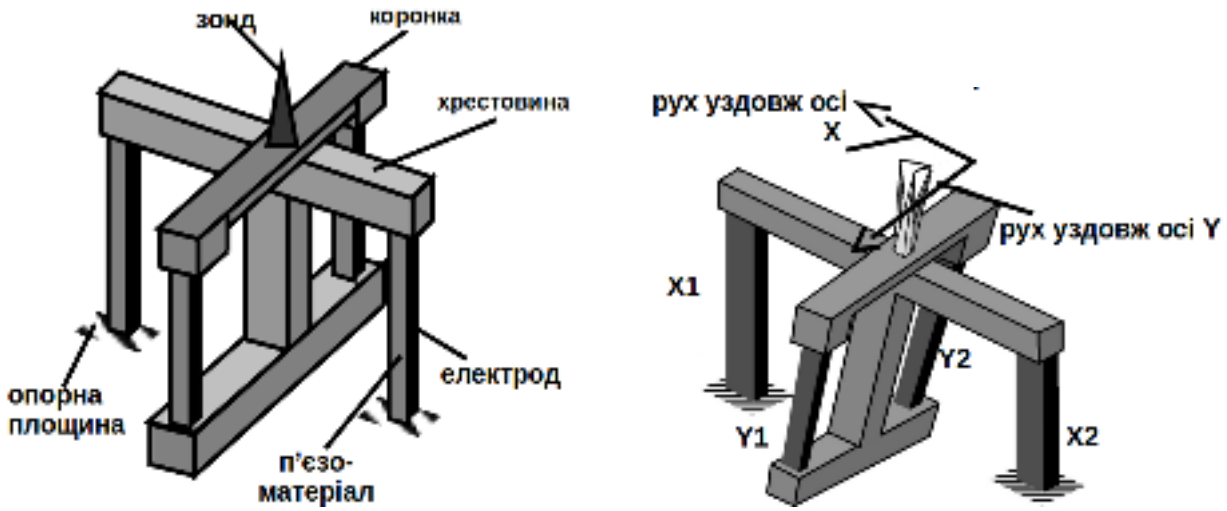

Рис. II.3. Художня візуалізація процесу сканування вістря в площині поверхні зразка за допомогою хрестовиноподібного сканеру. Ліворуч сканер зображено у стані рівноваги (вістря в початку координат). Праворуч вістря відхилено від початку координат по осям X та Y, внаслідок нерівності довжин п’єзоелементів X1 та X2, а також Y1 та Y2. З метою полегшення сприйняття, деформацію п’єзоелементів зображено непропорційно до їхньої загальної довжини.

II.1.2. Результати тестування експериментального макету

Вищеописану концепцію системи нанопозиціонування було реалізовано у вигляді експериментального екземпляру із використанням лінійних п’єзоелементів (матеріал типу PZT) розміром 1 × 1 × 14 мм, дві видовжені протилежні сторони яких мали срібну металізацію. Хрестовина та коронка були виконані із нержавіючої сталі, їхні розміри складали 6 × 6 × 18 мм та 2 × 4 × 6 мм, відповідно. Зверху, до коронки було послідовно приклеєно керамічний ізолятор та тримач вістря. На рис.II.4 наведено фотографії експериментального екземпляру (ліворуч) та його інсталяції у оригінальному малогабаритному надвисоковакуумному СТМ (праворуч).

Рис. II.4. Фотографії експериментального екземпляру хрестовиноподібного сканеру: фото із позначенням складових частин (ліворуч); фото нового сканеру вмонтованого у малогабаритний надвисоковакуумно-сумісний СТМ (праворуч). Для забезпечення візуального доступу, в СТМ демонтовано вузол тримача зразка.

З метою реалізації можливості незалежно задавати будь-яку з трьох ортогональних координат встановленого на сканері вістря, подача електричних потенціалів на електроди п'єзоелементів здійснювалась у відповідності із блок-схемою на рис. II.5. А саме, група електродів по одному від кожного п'єзоелемента (+X1, +X2, +Y1, +Y2) є з'єднаними між собою та під'єднаними до джерела напруги, що визначає наобхідну Z-координату вістря. В режимі сталого струму, що використовувався в СТМ для тестування новітньої системи нанопозиціонування, ці електроди були підключені до виходу підсилювача зворотнього зв'язку. В залежності від різниці між дійсним тунельним струмом та його заданим значенням, напруга на виході цього підсилювача могла встановлюватись в діапазоні від 0 до +400 В (див. графік Z(UZ) на рис. II.5). Решта електродів були під'єднаними до виходу підсилювачів цифроаналогових перетворювачів, які керувались програмно

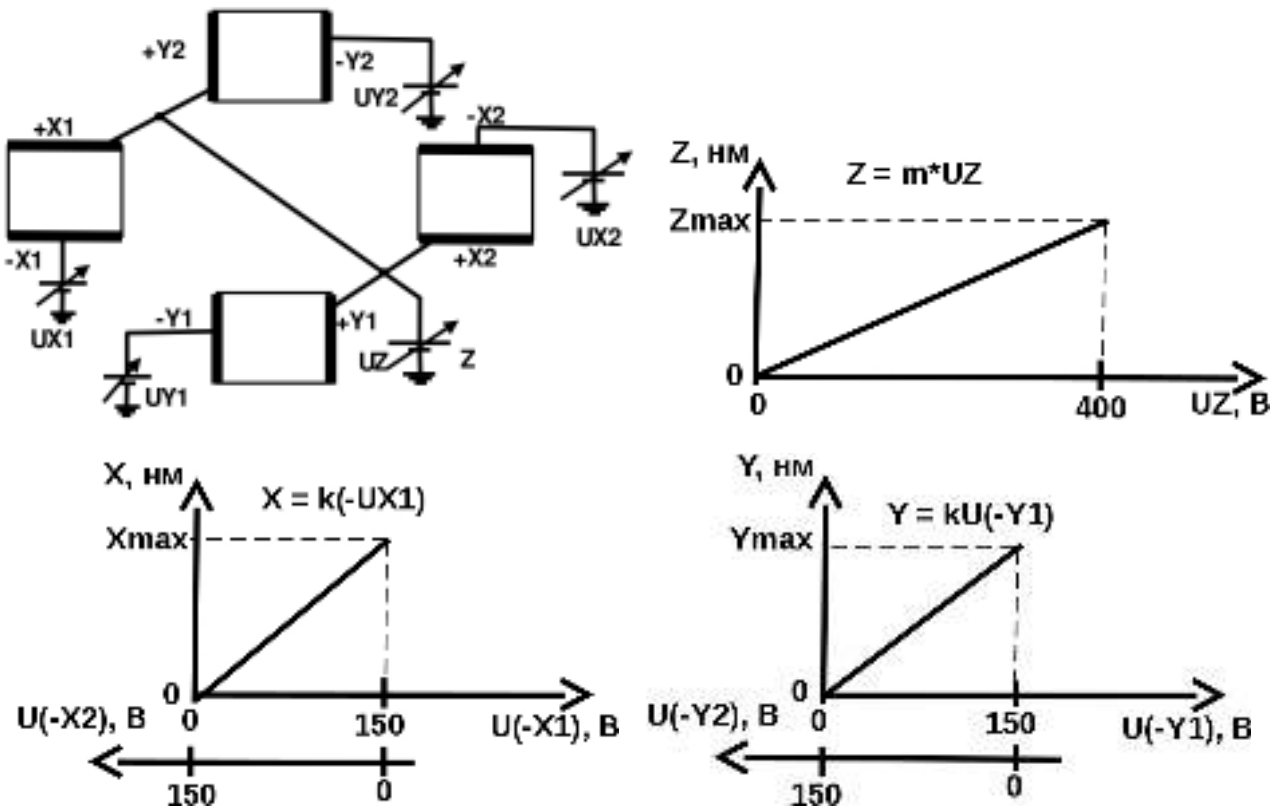

Рис. II.5. Блок-схема електричної адресації п’єзоелементів хрестовиноподібного сканеру, та схематичні графіки залежності координат вістря від поданих на сканер електричних напруг.

від комп’ютера за наперед заданим алгоритмом. При цьому, середнє значення електричного потенціалу на електродах протилежних п’єзоелементів залишається незмінним (див. графіки X(U(-X1), U(-X2)) та Y(U(-Y1), U(-Y2)): зростання на електроді -X1 відбувається синхронно (комплементарно) зі спаданням на -X2; аналогічно – зростання на -Y1 зі спаданням на -Y2). Цей зв’язок відображено протилежно напрямленими осями U(-X1) та U(-X2)) і аналогічно, U(-Y1) та U(-Y2) на відповідних графіках, діапазон зміни напруг від 0 до 150 В. Таким чином, зміна середньої довжини п’єзоелементів, а отже і координати Z вістря, визначатиметься лише напругою UZ (див. лінійну залежність на графіку Z(UZ), тобто результуючим вихідним сигналом системи зворотнього зв’язку. В той же час, асиметрія довжин п’єзоелементів, розташованих протилежно один до одного відносно хрестовини, буде залежати від конкретного значення напруг U(-X1), U(-Y1), що також буде

давати лінійні залежності X(U(-X1)) та Y(U(-Y1)) на рис. II.5.

Тестування вищеописаного експериментального екземпляру нової системи нанопозиціонування “хрестовиноподібний сканер” здійснювалось за допомогою малогабаритного надвисоковакуумно-сумісного СТМ (рис. II.4) розробленого та побудованого в лабораторії електронної спектроскопії на факультеті радіофізики, електроніки та комп’ютерних систем Київського Національного Університету імені Тараса Шевченка [13]. Даний СТМ було змонтовано на фланці типу 6” Conflat надвисоковакуумної камери із базовим тиском порядку $3x10^{-10}$ мбар. Оригінальна конструкція цього СТМу передбачала використання хрестоподібного сканеру, тому новітній хрестовиноподібний сканер було спроектовано із ідентичною геометрією, чим досягалася їхня взаємозамінність. Слід відзначити, що форм-фактор хрестовиноподібного сканеру у зібраному стані є практично тотожнім до хрестоподібного сканеру, до того ж обидві конструкції характеризуються найменшим (у порівнянні із триподним або трубчатим сканерами) займаним у просторі об’ємом. Це робить їх особливо привабливими для створення максимально мініатюризованих сканувальних зондових мікроскопів, в той час як новітній хрестовиноподібний сканер має додаткову перевагу через низьку собівартість виготовлення одного екземпляру.

Перший тест СТМ із хрестовиноподібним сканером було проведено у повітряному середовищі (зі штатним встановленням у вакуумній камері, проте без задіяння систем відкачування). В якості тестового об’єкту досліджень було обрано свіжосколоту поверхню (0001) високоорієнтованого піролітичного графіту, яка одержувалась шляхом короткого торкання кристалу смужкою клейкої стрічки. Відомо, що поверхня графіту є інертною, і як наслідок, може залишатись у атомарно чистому та атомарно гладенькому стані у повітрі при кімнатній температурі. На рис. II.6 наведено три СТМ зображення поверхні графіту, одержаних в режимі сталого струму. Розмір зображення за порядком величини складає 1.5 × 1.5 мкм, проте точного калібрування ситеми нанопозиціонування проведено не було через відсутність спеціального калібрувального зразка. Оцінку

розмаху зміщення зонду (тобто поля зору СТМ зображення) було зроблено на основі подібності розмірів, геометричної форми та п'єзоелектричних властивостей матеріалу усіх чотирьох секцій даного експериментального хрестовиноподібного сканера та вже відкаліброваного хрестоподібного сканера з яким було одержано зображення наперед відомих поверхневих структур за усіх інших ідентичних умов (обидва сканери були повністю взаємозамінними у використаній для тестування моделі СТМ).

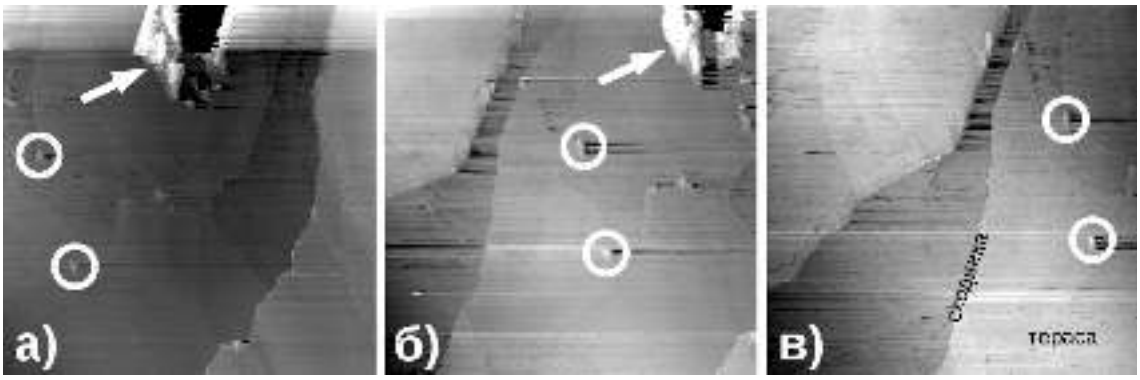

Рис. II.6. СТМ зображення поверхні графіту (0001). Розмір поля зору складає ~ 1.5×1.5 мкм; тунельна напруга на зразку: 50 мВ; тунельний струм: 5 нА. Зображення а-в) одержані послідовно один за одним, видно зміщення ділянки поверхні внаслідок термодрейфу.

Тут та в подальшому використовується представлення топографії поверхні зразка за шкалою сірого, тобто на двовимірних зображеннях більш світлі пікселі відповідають точкам поверхні зразка, що є більш близькими до читача (це не стосується тривимірної псевдографіки). На трьох зображеннях, рис. II.6.а-в, одержаних послідовно одне за одним видно різні ділянки поверхні зразка, що пояснюється наявністю термодрейфу, тобто неконтрольованим переміщенням зразка відносно вістря внаслідок незкомпенсованого термічного розширення різних частин СТМу при зміні температури навколишнього середовища (така зміна температури відбувається постійно внаслідок коливань типу день-ніч, виняток складають лише спеціальні постійно кондиціоновані приміщення). В той же час, зсув

видимої ділянки є меншим за розмір поля зору, тому на всіх трьох зображеннях можна знайти спільні риси (зокрема дефекти та забруднення – окреслені кружками). Загалом же, на поверхні видно атомарно гладкі тераси, розділені сходинками (що є очікуваним як результат стандартної процедури зколу кристалу графіту), а також кратер від зіткнення вістря із поверхнею внаслідок неідеального функціонування системи грубого підводу вістря в наявній конструкції СТМ (відмічено стрілками на зображеннях а-б).

Після перших вдалих тестів хрестовиноподібного сканера в повітряному середовищі, функціональність нової системи було випробувано в умовах високого вакууму. Попередня відкачка здійснювалась комбінацією ротаційно-спірального та турбомолекулярного насосів, підтримання високого вакууму (на рівні 10^{-9} мбар) під час вимірювань досягалось завдяки безперервній роботі магніто-розрядного насосу (останній не містить рухомих частин і не створює небажаних для СТМ вібрацій). В якості тестового зразка було обрано поверхню Ge(111). Для її приготування було задіяно іонне та електронне джерела, що також були змонтовані у вакуумній камері. Опромінюючи зразок з тильної сторони електронами досягалось його нагрівання до необхідної температури, в той час як опромінення досліджуваної поверхні зразка іонами призводило до розпорошення його матеріалу. В даній роботі, для приготування поверхні Ge(111) було здійснено декілька циклів почергового розпорошення поверхні іонами Ar^+ з енергією 500 еВ (густина струму порядку 10 мкА/см^2 протягом 5 хвилин), та нагрівання до температури порядку 600 ºС (чітко видиме людським оком світіння) протягом 2 хвилин. СТМ вимірювання в умовах високого вакууму здійснювалися виключно після охолодження зразка до кімнатної температури.

На рис. II.7 наведено СТМ зображення зразка Ge(111), що зазнав обробки згідно вищенаведеної процедури. Зображення а-в) мають розмір порядку 1.5 × 1.5 мкм та були одержані послідовно одне за одним, аналогічно до ряду зображень на рис. II.6а-в. Одразу помітно, що в умовах високого вакууму, практично відсутнє (або ж принаймні непомітне у порівнянні із тим, що спостерігається у повітряному

середовищі) зміщення ділянки поверхні по відношенню до растру за час одержання зображення. Завдяки цьому, на всіх трьох зображеннях (рис. II.7а-в) спостерігаємо одні й ті самі поверхневі неоднорідності в ідентичній геометричній конфігурації. Як вже зазначалося, причиною подібного зміщення на рис. II.6а-в є термодрейф конструкції мікроскопа, внаслідок потоків тепла, що надходять від або до навколишнього середовища поза вакуумною камерою (температура якого циклічно змінюється). У разі, якщо вимірювання здійснюються у вакуумних умовах, ці потоки суттєво зменшуються, оскільки є відсутньою теплопередача через повітря.

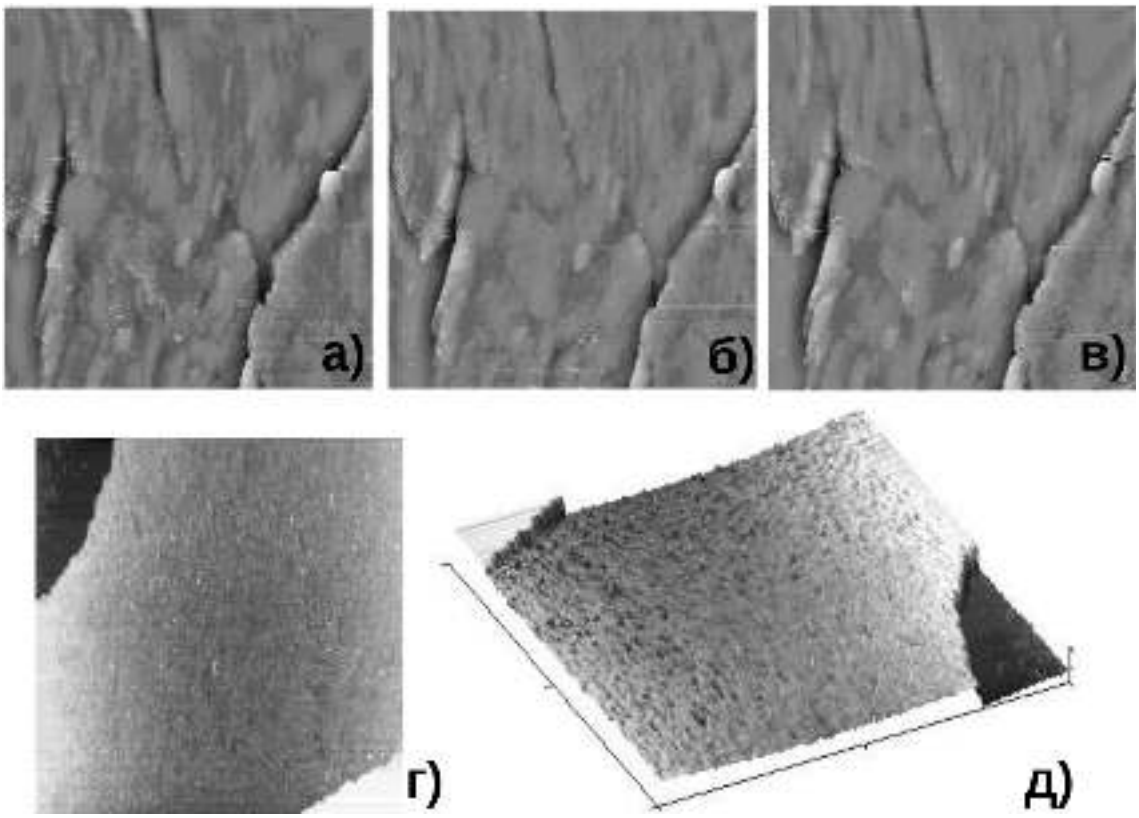

Рис. II.7. СТМ зображення поверхні Ge(111), тунельна напруга на зразку: +2.5 В; тунельний струм: 0.5 нА. Зображення а-в) одержані послідовно одне за одним на одній і тій самій ділянці поверхні, розмір поля зору складає ~ 1.5 × 1.5 мкм; г-д) зображення ділянки поверхні розміром ~ 100 × 100 нм побудоване в градаціях сірого (г) та у вигляді тривимірної псевдографіки (д).

Таким чином, термодрейф стає практично непомітним, принаймні в діапазоні відстаней порядку мікрометра. Нарешті, на рис. II.7г наведено зображення на порядок меншої за розміром (аніж у випадках а-в) ділянки поверхні германієвого зразка, а на рис. II.7.д – її тривимірна реконструкція. Чітко видно, що поверхня складається із атомарно гладеньких терас розділених одноатомними сходинками – це є типовим для поверхонь монокристалів різноманітних матеріалів після очистки та прогріву у високому вакуумі. Дане СТМ зображення остаточно доводить факт успішного спостереження реальної топографії поверхні тестового зразку Ge(111), а отже свідчить про працездатність нової системи нанопозиціонування типу “хрестовиноподібний сканер”.

II.1.3. Заключні ремарки.

Виходячи із результатів наведених у попередньому пункті можна констатувати працездатність нового оригінального пристрою, що забезпечує “сканування” (тобто переміщення вістря відносно зразка) та відповідно одержання СТМ зображення досліджуваної поверхні. Зрозуміло, що такий самий пристрій може бути із тим самим успіхом використано в АСМ та будь-яких інших типах сканувальних зондових мікроскопів. Окрім цього, не вбачається ніяких принципових перешкод для застосування хрестовиноподібної конструкції в перспективних нанолітографічних системах тощо [231]. Виходячи із самої геометрії запропонованого сканера, легко побачити одну його суттєву перевагу над раніше відомими системами. А саме, максимальне переміщення уздовж осі Z (перпендикулярно поверхні зразка) є вдвічі більшим у порівнянні із трубчатим, хрестоподібним та триподним сканерами за інших рівних умов (п’єзоелектричний матеріал, форма та розмір окремих секцій, прикладені електричні напруги). Дійсно, в усіх перерахованих системах інших авторів, діапазон руху уздовж осі Z є середньо-арифметичним максимального розмаху лінійної деформації чотирьох складових секцій (трубчатий, хрестоподібний сканери) або ж просто розмахом однієї з трьох секцій (триподний сканер). В той же час, хрестовиноподібний сканер

забезпечує цей діапазон на рівні суми середньо-арифметичних деформацій пари секцій X та пари секцій Y. Ця перевага є вельми суттєвою, оскільки саме діапазон руху по Z визначає саму можливість дослідження тієї чи іншої неідально гладенької поверхні, адже шорсткість поверхні більша за максимальний розмах руху вістря перпендикулярно до зразку означатиме неможливість забезпечення подібності траекторії зонду та топографічного контуру поверхні (фактично – зіткнення зонду з поверхнею та його механічне пошкодження). Таким чином, застосування хрестовиноподібного сканеру дозволить розширити коло зразків, що можуть бути досліджені із застосуванням певної конкретної моделі зондового мікроскопа. Залишається нерозкритим питання щодо чутливості хрестовиноподібної конструкції до зовнішних механічних вібрацій, що є безперечно важливим з точки зору досягнення прийнятного співвідношення сигнал/шум та атомної роздільної здатності на СТМ зображеннях. Це питання пов'язане із визначенням резонансних частот нової коснтрукції і вимагає складних розрахунків в галузі теоретичної механіки або ж постановки складних спеціальних експериментів для їхнього безпосереднього вимірювання. Все це, безсумнівно, має стати предметом подальших досліджень, проте експериментальні СТМ зображення наведені у даному підрозділі, та їхнє порівняння з іншими зображеннями одержані за допомогою тієї самої моделі СТМ проте із встановленим хрестоподібним сканером, дозволяють зробити висновок, що хрестовиноподібний та хрестоподібний сканери характеризуються віброчутливістю, принаймні на одному рівні. Це означає, що нова конструкція сканера, запропонована в даній дисертаційній роботі, не має ніяких принципових недоліків у порівнянні із пристроями інших авторів, але в той же час є значно привабливішою через низьку ресурсомісткість виготовлення. Отже, розроблення нової концепції системи нанопозиціонування та виготовлення першого експериментального екземпляру хрестовиноподібного сканеру можна вважати успішними, а впровадження нової системи у серійне виробництво сканувальних зондових мікроскопів – доцільним.

II.2. Універсальний формалізм тунельного струму з урахуванням пружних та непружних процесів

II.2.1. Постановка квантово-механічної задачі

В подальшому наведено детальне отримання універсального виразу для тунельного струму із урахуванням пружних та непружних процесів, що було описано автором в роботі [232]. Розглянемо процес тунелювання електронів між двома провідними електродами (терміналами), для чого окреслимо квантово-механічну задачу в рамках одноелектронного наближення та теорії збурень першого порядку. Для цього, запишемо повний гамільтоніан електрона як $H = H_0 + H_P + H_{P\omega}$, де H_0 – гамільтоніан, що описує електронні стани в твердому тілі, тобто в двох електродах між якими може тунелювати електрон, H_P – незалежна від часу потенціальна енергія збурення внаслідок прикладання сталої різниці потенціалів між електродами, $H_{p\omega}$ - залежна від часу потенціальна енергія збурення внаслідок періодичних в часі осциляцій просторових положень атомних ядер та відповідних цьому періодичних змін просторового розподілу електронної густини.

Будемо вважати, що усереднений по часу електричний потенціал всередині кожного електроду залишається сталим і змінюється як певна функція координат в межах тунельного проміжку (наприклад, для двох плоських паралельних електродів ця залежність є звичайно ж лінійною). Для застосування теорії збурень буде зручно подати H_P як три просторово розділені частини: $H_P = q_eV_1$ в об'ємі першого електроду, $H_P = q_eV_2$ в об'ємі другого електроду, та $H_P = q_eV(\vec{r})$ в просторі між електродами (q_e – електричний заряд електрона). V_1 та V_2 є константами, тобто вищезгаданими електричними потенціалами в середині електродів, а V(x,y,z) є залежний від координат електричний потенціал в тунельному проміжку. Його можна одержати як розв’язок рівняння Лапласа для заданої геометрії обох електродів та тунельної напруги $V = V_2 - V_1$ (зрозуміло, що значення функції $V(\vec{r})$ лежать у інтервалі $[V_1,V_2]$). Хвильові функції незбуреної задачі позначатимемо через Ψ_s, нумеруючи відовідні електронні стани індексом s («starting» - звідки

тунелюють електрони), та Ψ_f (з індексом *f*, тобто «final» - куди тунелюють електрони). Ψ_s та Ψ_f є одноелектронними хвильовими функціями, які задовольняють стаціонарному рівнянню Шредінгера: $H_0\Psi_s = E_s\Psi_s$, $H_0\Psi_f = E_f\Psi_f$. H_0 є звичайним гамільтоніаном з теорії твердого тіла – він містить квантовомеханічний оператор кінетичної енергії електрона, потенціальну енергію електростатичної взаємодії з іонними остовами твердого тіла, та усереднену квантовомеханічну енергію взаємодії з усіма іншими електронами, що присутні в системі. Зауважимо, що додавання двох частин належних до H_P, а саме q_eV_1 або q_eV_2, до H_0 у ділянках простору зайнятих першим або другим електродами, не змінить вигляду Ψ_s та Ψ_f , оскільки останні є локалізованими в тих самих ділянках простору. Така модифікація гамільтоніана означає лише зсув усіх енергетичних рівнів у певному електроді на одну й ту саму величину по шкалі енергій. Таким чином, будемо вважати, що гамільтоніан незбуреної задачі H_0 вже містить в собі $q_eV_{1,2}$ та його власними функціями є $\Psi_s(\vec{r})$ та $\Psi_f(\vec{r})$. Останні вважаються відомими, тобто вихідними даними в задачі про обчислення тунельного струму між обома електродами. На практиці, ці одноелектронні хвильові функції можуть бути отримані за допомогою багатьох програмних пакетів (в т.ч. і з відкритим кодом) [233], як чисельні розв'язки рівнянь Кона-Шема в рамках теорії функціоналу густини. Теорія функціоналу густини стверджує, що усі властивості системи в основному стані однозначно визначаються просторовим розподілом повної електронної густини $\rho(\vec{r})$, яка у свою чергу конструюється як сумма квадратів модулів усіх заповнених одноелектронних станів $\Psi_s(\vec{r})$ та $\Psi_f(\vec{r})$. В результаті, існує однозначний зв'язок між $\rho(\vec{r})$ та електростатичним потенціалом атомних ядер, для якого розв'язується багатоелектронна квантово-механічна задача. Це дає можливість означити у явному вигляді залежну від часу складову збурення $H_{p\omega}$. Атомні ядра в межах обох терміналів можуть здійснювати коливання навколо своїх положень рівноваги, тобто наприклад в рамках певної коливальної моди із характерною частотою ω, просторове положення k-го ядра в області

тунельного проміжку можна записати як $\vec{R}_k(t)=\vec{R}_{k0}-\vec{A}_k e^{i\omega t}$. В контексті моделювання тунельного струму в умовах типового СТМ експерименту, можна вважати $(\vec{A}_k)$ величиною першого порядку малості у порівнянні із $(\vec{R}_{k0})$. В такт зі змінами ядерних координат, буде змінюватися і основний стан багатоелектронної системи, що відповідно до теорії функціоналу густини означає часову залежність результуючої повної електронної густини: $\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})+\rho_\omega(\vec{r})e^{i\omega t}$, де модифікуюча амплітуда $\rho_\omega(\vec{r})$ є величиною першого порядку малості у порівнянні із $\rho_0(\vec{r})$. Наряду із $\Psi_s(\vec{r})$, $\Psi_f(\vec{r})$ та $V(\vec{r})$ будемо також вважати величини $(\vec{R}_{k0})$, $(\vec{A}_k)$, $\rho_0(\vec{r})$, $\rho_\omega(\vec{r})$ відомими вихідними даними в задачі знаходження повного тунельного струму (більшість сучасних комп'ютерних кодів розрахунку кристалічної та електронної структури твердого тіла надають пряму можливість обчислення не тільки рівноважного стану, але також і коливних мод). Виходячи із даного загального вигляду часової залежності ядерних координат та повної електронної густини багатоелектронної системи запишемо потенціальну енергію взаємодії тунелюючого електрона із ядерною та електронною підсистемами обох електродів (інтегрування та підсумовування здійснюються по такому об'єму терміналів, що ефективно впливає на формування тунельного струму, та відповідно по усім атомам, що знаходяться в ньому):

$$U(\vec{r}) = -q_e^2\sum_k \frac{Z_k}{\left|\vec{r}-\vec{R}_{k0}+\vec{A}_k e^{i\omega t}\right|} + q_e\int \frac{\rho_0(\vec{s})+\rho_\omega(\vec{s})e^{i\omega t}}{|\vec{r}-\vec{s}|}d\vec{s} \quad .$$

Розкладаючи функцію під знаком суми в ряд Тейлора та обриваючи його на лінійній складовій одержимо:

$$U(\vec{r}) = -q_e^2\sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}-\vec{R}_{k0}|} - q_e^2\sum_k \frac{Z_k(\vec{r}-\vec{R}_{k0})\vec{A}_k e^{i\omega t}}{|\vec{r}-\vec{R}_{k0}|^3} + q_e\int \frac{\rho_0(\vec{s})}{|\vec{r}-\vec{s}|}d\vec{s} + q_e\int \frac{\rho_\omega(\vec{s})e^{i\omega t}}{|\vec{r}-\vec{s}|}d\vec{s} \quad .$$

Очевидно, що в останньому виразі перший та третій доданки вже враховані в H_S – тобто в стаціонарній незбуреній задачі (коли електрони не переходять між терміналами). Таким чином, до залежного від часу збурення, очевидно слід віднести другий та четвертий доданки:

$$H_{P\omega}(\vec{r}) = -q_e^2 \sum_k \frac{Z_k(\vec{r}-\vec{R}_{k0})\vec{A}_k e^{i\omega t}}{|\vec{r}-\vec{R}_{k0}|^3} + q_e \int \frac{\rho_\omega(\vec{s})e^{i\omega t}}{|\vec{r}-\vec{s}|} d\vec{s} \quad .$$

II.2.2. Тунельний струм в 1-му порядку теорії збурень

Для обчислення тунельного струму, необхідно визначати кількості квантових переходів електронів зі станів $\Psi_s(\vec{r})$ у стани $\Psi_f(\vec{r})$ за одиницю часу для усіх значень енергії *E* тунелюючих частинок. Це, в свою чергу, може бути здійснено шляхом пошуку часової залежності відповідних хвильових функцій при наявності збурення. Повна хвильова функція є добутком її просторової частини (котра є розв'язком стаціонарного рівняння Шредінгера) та осцилюючого в часі експоненційного множника, задовольняючи, таким чином, нестаціонарному рівнянню Шредінгера. Отже, якщо збурення відсутнє, повна хвильова функція електрона в певному початковому стані: $\chi_0(\vec{r},t) \equiv \Psi_s(\vec{r})e^{-\frac{iE_s t}{\hbar}}$. За наявності збурення (внаслідок якого уможливлюються переходи між квантовими станами) хвильова функція цього електрону вже буде суперпозицією хвильових функцій даного початкового та усіх можливих кінцевих станів. В загальному випадку ця суперпозиція має вигляд:

$$\chi_P(\vec{r},t) = C_s(t)\Psi_s(\vec{r})e^{-\frac{iE_s t}{\hbar}} + \sum_f C_f(t)\Psi_f(\vec{r})e^{-\frac{iE_f t}{\hbar}} \quad .$$

Вагові множники C є шуканими величинами, які в подальшому дозволять визначити величину тунельного струму, оскільки наприклад $|C_f(t)|^2$ є імовірністю того, що в момент часу *t* електрон буде знаходитися в кінцевому стані *f*. Повна хвильова функція задовольняє нестаціонарному рівнянню Шредінгера збуреної задачі:

$$i\hbar\frac{\partial\chi_P(\vec{r},t)}{\partial t} = (H_0+H_P+H_{P\omega})\chi_P(\vec{r},t)$$

Підставляючи в дане рівняння вищенаведену суперпозицію початкового та кінцевого станів одержимо рівняння для коефіцієнтів C:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\{C_s(t)\Psi_s(\vec{r})e^{-\frac{iE_s t}{\hbar}}\} + i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\{\sum_f C_f(t)\Psi_f(\vec{r})e^{-\frac{iE_f t}{\hbar}}\} =$$
$$= H_0 C_s(t)\Psi_s(\vec{r})e^{-\frac{iE_s t}{\hbar}} + H_0\sum_f C_f(t)\Psi_f(\vec{r})e^{-\frac{iE_f t}{\hbar}} +$$
$$+ H_P C_s(t)\Psi_s(\vec{r})e^{-\frac{iE_s t}{\hbar}} + H_P\sum_f C_f(t)\Psi_f(\vec{r})e^{-\frac{iE_f t}{\hbar}} +$$
$$+ H_{P\omega} C_s(t)\Psi_s(\vec{r})e^{-\frac{iE_s t}{\hbar}} + H_{P\omega}\sum_f C_f(t)\Psi_f(\vec{r})e^{-\frac{iE_f t}{\hbar}} .$$

Після диференціювання добутків по часовій змінній, ліва частина рівняння набуває вигляду:

$$i\hbar\Psi_s(\vec{r})e^{-\frac{iE_s t}{\hbar}}\frac{\partial C_s(t)}{\partial t} + C_s(t)i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\{\Psi_s(\vec{r})e^{-\frac{iE_s t}{\hbar}}\} +$$
$$+ i\hbar\sum_f \Psi_f(\vec{r})e^{-\frac{iE_f t}{\hbar}}\frac{\partial C_f(t)}{\partial t} + \sum_f C_f(t)i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\{\Psi_f(\vec{r})e^{-\frac{iE_f t}{\hbar}}\} .$$

Хвильові функції окремо початкового і окремо кінцевого станів є розв'язками незбуреного рівняння Шредінгера, що зважаючи на незалежність H_0 від часової змінної, дозволяє скоротити відповідні доданки в правій та лівій частинах рівняння:

$$i\hbar\Psi_s(\vec{r})e^{-\frac{iE_s t}{\hbar}}\frac{\partial C_s(t)}{\partial t} + i\hbar\sum_f \Psi_f(\vec{r})e^{-\frac{iE_f t}{\hbar}}\frac{\partial C_f(t)}{\partial t} =$$
$$= H_P C_s(t)\Psi_s(\vec{r})e^{-\frac{iE_s t}{\hbar}} + H_P\sum_f C_f(t)\Psi_f(\vec{r})e^{-\frac{iE_f t}{\hbar}} +$$
$$+ H_{P\omega} C_s(t)\Psi_s(\vec{r})e^{-\frac{iE_s t}{\hbar}} + H_{P\omega}\sum_f C_f(t)\Psi_f(\vec{r})e^{-\frac{iE_f t}{\hbar}} .$$

Тепер домножимо ліву й праву частину на одну з комплексно спряжених хвильових функцій кінцевого стану (позначимо її індексом *ff*), та проінтегруємо по всьому простору координат (межі інтегрування опускаємо):

$$i\hbar\frac{\partial C_s(t)}{\partial t}e^{-\frac{i(E_s-E_{ff})t}{\hbar}}\int[\Psi_{ff}(\vec{r})]^{\text{эс}}\Psi_s(\vec{r})d(\vec{r}) + i\hbar\sum_f e^{-\frac{i(E_f-E_{ff})t}{\hbar}}\frac{\partial C_f(t)}{\partial t}\int[\Psi_{ff}(\vec{r})]^{\text{эс}}\Psi_f(\vec{r})d(\vec{r}) =$$
$$= C_s(t)e^{-\frac{i(E_s-E_{ff})t}{\hbar}}\int[\Psi_{ff}(\vec{r})]^{\text{эс}}H_P\Psi_s(\vec{r})d(\vec{r}) + \sum_f C_f(t)e^{-\frac{i(E_f-E_{ff})t}{\hbar}}\int[\Psi_{ff}(\vec{r})]^{\text{эс}}H_P\Psi_f(\vec{r})d(\vec{r}) +$$
$$+ C_s(t)e^{-\frac{i(E_s-E_{ff})t}{\hbar}}\int[\Psi_{ff}(\vec{r})]^{\text{эс}}H_{P\omega}\Psi_s(\vec{r})d(\vec{r}) + \sum_f C_f(t)e^{-\frac{i(E_f-E_{ff})t}{\hbar}}\int[\Psi_{ff}(\vec{r})]^{\text{эс}}H_{P\omega}\Psi_f(\vec{r})d(\vec{r}) .$$

Враховуючи, що хвильові функції кінцевих станів формують ортонормовану систему, залишаємо у лівій частині під знаком суми лише той доданок де під знаком інтегралу обидві функції мають індекс *ff* – цей інтеграл дорівнює одиниці, всі ж інші

інтеграли дорівнюють нулю. В лівій частині рівняння залишається ще доданок зі згорткою хвильових функцій початкового і кінцевого станів. Відомо, що електронні хвильові функції в твердому тілі не обриваються різко на його поверхні, а натомість досить швидко спадають до нуля при віддаленні від неї. Таким чином інтеграл згортки буде ненульовим, проте внаслідок малої амплітуди хвильових функцій за геометричною межею відповідного електрода, значно меншим за одиницю (по суті - другого порядку малості, оскільки хвильові функції згасають «назустріч» одна одній). Отже, в лівій частині можна також знехтувати доданком, що містить інтеграл з хвильовими функціями початкового та кінцевого станів. В правій частині знехтуємо усіма доданками, що містять $C_f(t)$, оскільки останні є апріорі малими в тунельному режимі – імовірність тунелювання є малою (по суті – це необхідна вимога для застосовності теорії збурень першого порядку):

$$i\hbar\frac{\partial C_{ff}(t)}{\partial t} =$$

$$= C_s(t)e^{-\frac{i(E_s-E_{ff})t}{\hbar}}\int[\Psi_{ff}(\vec{r})]^{ж}H_P\Psi_s(\vec{r})d(\vec{r}) + C_s(t)e^{-\frac{i(E_s-E_{ff})t}{\hbar}}\int[\Psi_{ff}(\vec{r})]^{ж}H_{P\omega}\Psi_s(\vec{r})d(\vec{r}) \ .$$

Це і є остаточне диференціальне рівняння, яке можна безпосередньо проінтегрувати та знайти залежність від часу коефіцієнту $C_f(t)$ із будь-яким індексом. При цьому вважатимемо, що збурення є нульовим для $t<0$, «вмикається» миттєво в момент часу $t=0$ (тобто до електродів прикладається різниця потенціалів $V = V_2 - V_1$), та залишається незмінним в усі наступні моменти часу. Цій фізичній ситуації відповідають наступні початкові умови: $C_s(0) = 1$; $C_f(0) = 0$ (в нульовий та усі попередні моменти часу електрон гарантовано перебуває в початковому стані s). Внаслідок низької імовірності тунелювання буде справджуватися: $0<<C_s(t>0)<1$ та $0<C_f(t>0)<<1$ для всіх f. Це означає, що в нульовому наближенні можна вважати відомими функції: $C_{s(0)}(0) = 1$; $C_{f(0)}(0) = 0$, та застосувати метод послідовних наближень, в якому похідні невідомої функції в кожному наступному (тобто більш точному) наближенні визначаються відомими функціями в попередньому наближенні. Згідно з цим принципом, в лівій частині рівняння знаходиться похідна по часу від невідомої функції в першому наближенні $C_{ff(1)}(t)$, в той час як в правій

частині застосуємо відомі функції нульового наближення $C_{s(0)}(0) = 1$; $C_{f(0)}(0) = 0$. Остаточний вигляд диференціального рівняння безпосередньо перед інтегруванням (опускаючи індекс наближення) такий:

$$i\hbar\frac{\partial C_{ff}(t)}{\partial t} = e^{-\frac{i(E_s-E_{ff})t}{\hbar}}\int[\Psi_{ff}(\vec{r})]^{\text{эс}}H_P\Psi_s(\vec{r})d(\vec{r}) + e^{-\frac{i(E_s-E_{ff})t}{\hbar}}\int[\Psi_{ff}(\vec{r})]^{\text{эс}}H_{P\omega}\Psi_s(\vec{r})d(\vec{r}) \quad .$$

Враховуючи початкові умови в лівій частині, проінтегруємо дане рівняння по часу від t = 0 до t = T:

$$i\hbar C_{ff}(T) = \int_0^T[e^{-\frac{i(E_s-E_{ff})t}{\hbar}}\int[\Psi_{ff}(\vec{r})]^{\text{эс}}H_P\Psi_s(\vec{r})d(\vec{r}) + e^{-\frac{i(E_s-E_{ff})t}{\hbar}}\int[\Psi_{ff}(\vec{r})]^{\text{эс}}H_{P\omega}\Psi_s(\vec{r})d(\vec{r})]dt \quad .$$

Модифікуємо праву частину, враховуючи вищенаведений явний вигляд операторів збурення, що залежать та не залежать від часу:

$$i\hbar C_{ff}(T) = \int_0^T[e^{-\frac{i(E_s-E_{ff})t}{\hbar}}M_{sff} + e^{-\frac{i(E_s-E_{ff}-\hbar\omega)t}{\hbar}}W_{sff}]dt \quad .$$

Тут введено наступні позначення:

$$M_{sff} = \int[\Psi_{ff}(\vec{r})]^{\text{эс}}q_eV(\vec{r})\Psi_s(\vec{r})d(\vec{r}) \quad ,$$

$$W_{sff} = \int[\Psi_{ff}(\vec{r})]^{\text{эс}}[q_e\int\frac{\rho_\omega(\vec{s})}{|\vec{r}-\vec{s}|}d\vec{s} - q_e^2\sum_k\frac{Z_k(\vec{r}-\vec{R}_{k0})\vec{A}_k}{|\vec{r}-\vec{R}_{k0}|^3}]\Psi_s(\vec{r})d(\vec{r}) \quad .$$

Враховуючи, що M_{sff} та W_{sff} не залежать від часу, їх можна винести за часовий інтеграл:

$$i\hbar C_{ff}(T) = M_{sff}\frac{-\hbar}{i(E_s-E_{ff})}[e^{-\frac{i(E_s-E_{ff})T}{\hbar}} - 1] + W_{sff}\frac{-\hbar}{i(E_s-E_{ff}-\hbar\omega)}[e^{-\frac{i(E_s-E_{ff}-\hbar\omega)T}{\hbar}} - 1] \quad .$$

Якщо квантово-механічний стан частинки описується суперпозицією хвильових функцій, то імовірність знайти частинку у стані, що описується однією з хвильових функцій відповідного розвинення, є квадрат модуля коефіцієнту біля цієї функції. Отже, імовірність того, що в момент часу T електрон перебуває у стані *ff* дорівнює:

$$|C_{ff}(T)|^2 =$$
$$= [\![\frac{M_{sff}}{(E_s-E_{ff})}[e^{-\frac{i(E_s-E_{ff})T}{\hbar}} - 1] + \frac{W_{sff}}{(E_s-E_{ff}-\hbar\omega)}[e^{-\frac{i(E_s-E_{ff}-\hbar\omega)T}{\hbar}} - 1]]\!] \times$$
$$\times [\![\frac{M_{sff}^{\text{эс}}}{(E_s-E_{ff})}[e^{\frac{i(E_s-E_{ff})T}{\hbar}} - 1] + \frac{W_{sff}^{\text{эс}}}{(E_s-E_{ff}-\hbar\omega)}[e^{\frac{i(E_s-E_{ff}-\hbar\omega)T}{\hbar}} - 1]]\!] \quad .$$

При перемноженні дужок в правій частині цього рівняння утворяться перший та

четвертий доданки із квадратами модулей величин M_{sff} та W_{sff} відповідно:

$$\frac{|M_{sff}|^2}{(E_s-E_{ff})^2}[2 - e^{-\frac{i(E_s-E_{ff})T}{\hbar}} - e^{\frac{i(E_s-E_{ff})T}{\hbar}}] = \frac{4|M_{sff}|^2}{(E_s-E_{ff})^2} \sin^2\frac{(E_s-E_{ff})T}{2\hbar}$$

$$\frac{|W_{sff}|^2}{(E_s-E_{ff}-\hbar\omega)^2}[2 - e^{-\frac{i(E_s-E_{ff}-\hbar\omega)T}{\hbar}} - e^{\frac{i(E_s-E_{ff}-\hbar\omega)T}{\hbar}}] = \frac{4|W_{sff}|^2}{(E_s-E_{ff}-\hbar\omega)^2}\sin^2\frac{(E_s-E_{ff}-\hbar\omega)T}{2\hbar} \quad ,$$

а також другий та третій доданки «перехресного» типу:

$$\frac{M_{sff}W_{sff}^{ж}}{(E_s-E_{ff})(E_s-E_{ff}-\hbar\omega)}[e^{-\frac{i(E_s-E_{ff})T}{\hbar}} - 1][e^{\frac{i(E_s-E_{ff}-\hbar\omega)T}{\hbar}} - 1]$$

$$\frac{M_{sff}^{ж}W_{sff}}{(E_s-E_{ff})(E_s-E_{ff}-\hbar\omega)}[e^{\frac{i(E_s-E_{ff})T}{\hbar}} - 1][e^{-\frac{i(E_s-E_{ff}-\hbar\omega)T}{\hbar}} - 1] \quad .$$

Перший та четвертий доданки є суттєвими лише тоді, коли їхні знаменники близькі до нуля, і як добре відомо з математики, можуть бути апроксимовані дельта-функціями:

$$\frac{4|M_{sff}|^2}{(E_s-E_{ff})^2} \sin^2\frac{(E_s-E_{ff})T}{2\hbar} = 2|M_{sff}|^2\frac{\pi T}{\hbar}\delta(E_s-E_{ff}) \quad ,$$

$$\frac{4|W_{sff}|^2}{(E_s-E_{ff}-\hbar\omega)^2} \sin^2\frac{(E_s-E_{ff}-\hbar\omega)T}{2\hbar} = 2|W_{sff}|^2\frac{\pi T}{\hbar}\delta(E_s-E_{ff}-\hbar\omega) \quad .$$

Натомість, другий та третій перехресні доданки мають в знаменнику пару дужок які одночасно ніколи не дорівнюють нулю, через наявність $\hbar\omega$ лише в одній із дужок. Отже, знаменники перехресних доданків можуть мати лише перший порядок мализни, натомість, знаменники першого та четвертого доданків можуть мати другий порядок мализни, що дає підстави знехтувати перехресними доданками у загальній сумі:

$$|C_{ff}(T)|^2 = 2|M_{sff}|^2\frac{\pi T}{\hbar}\delta(E_s-E_{ff}) + 2|W_{sff}|^2\frac{\pi T}{\hbar}\delta(E_s-E_{ff}-\hbar\omega) \quad .$$

Отже, одержано імовірність того, що електрон, перебуваючи до нульового моменту часу в стані $\Psi_s(\vec{r})$, в момент часу T буде виявленим у стані $\Psi_{ff}(\vec{r})$. Оскільки ця імовірність лінійно залежить від часу дії збурення T, можна говорити про імовірність переходу за одиницю часу між початковим та кінцевим станами по різні сторони тунельного бар'єру:

$$P_{sff} = 2|M_{sff}|^2\frac{\pi}{\hbar}\delta(E_s-E_{ff}) + 2|W_{sff}|^2\frac{\pi}{\hbar}\delta(E_s-E_{ff}-\hbar\omega) \quad .$$

Ця імовірність складається з двох компонент (два канали тунелювання), інтерпретація яких є доволі прозорою виходячи з властивостей дельта-функцій. Перша компонента є ненульовою, якщо енергія початкового та кінцевого стану дорівнюють одна одній. Це відповідає процесу пружного тунелювання. Друга компонента є ненульовою, якщо енергія початкового стану дорівню сумі енергії кінцевого стану та енергії кванту коливань кристалічної гратки. Це відповідає непружному тунелюванню, а саме випадку коли енергія кінцевого стану є меншою за енергію початкового стану на величину кванту коливань $\hbar\omega$. Тобто, в процесі тунелювання, електрон втрачає частину своєї енергії збуджуючи відповідний фонон.

Внесок у загальний тунельний струм від електронів, що походять зі стану $\Psi_s(\vec{r})$, буде даватися помноженою на заряд електрону сумою відповідних імовірностей для всіх придатних кінцевих станів: $|q_e|\sum_{ff(s\to ff)} P_{sff}$. В даному контексті, придатність кінцевого стану означає, що він є незайнятим та має таку власну енергію, при якій імовірність переходу ненульова. Виходячи з наявності квазінеперервного електронного спектру кінцевих станів, ця сума імовірностей може бути замінена інтегралом наступного вигляду:

$$I_s = \frac{2\pi|q_e|}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}[|M(E_s,E_{ff})|^2\delta(E_s-E_{ff}) + |W(E_s,E_{ff})|^2\delta(E_s-E_{ff}-\hbar\omega)]g_f(E_{ff})[1-\Phi_f(E_{ff})]dE_{ff} \ .$$

Тут, у виразі для імовірностей, замість дискретної нумерації матричних елементів індексами s та ff, застосовується останні вже є функціями квазінеперервної власної енергії одноелектронного стану, хвильова функція якого входить до матричного елементу: $M_{sff}\equiv M(E_s,E_{ff})$, $W_{sff}\equiv W(E_s,E_{ff})$, а інтегрування здійснюється по енергіям кінцевих станів. Для еквівалентності суми $|q_e|\sum_{ff(s\to ff)} P_{sff}$ та інтегралу, в останньому застосовано ваговий множник у вигляді добутку густини кінцевих електронних станів $g_f(E_{ff})$ та імовірності незайнятості стану із відповідною енергією $[1-\Phi_f(E_{ff})]$. Функція $g_f(E_{ff})$ є узагальненням електронної густини $\rho_0(\vec{r})$ на випадок як зайнятих так і незайнятих станів – це квадрат модуля хвильової функції (яка входить до матричного елементу) одноелектронного стану із власною енергією E_{ff}.

Імовірність того, що такий стан є заповненим, дається функцією розподілу Фермі-Дірака $\Phi_f(E_{ff})$ для електроду в якому знаходяться кінцеві стани. Узагальнення для виродженого випадку є, очевидно, тривіальним. Після взяття інтегралу, одержуємо остаточний вираз для тієї частини тунельного струму, що походить зі стану $\Psi_s(\vec{r})$:

$$I_s = \frac{2\pi|q_e|}{\hbar}\{|M(E_s,E_s)|^2 g_f(E_s)[1-\Phi_f(E_s)] + |W(E_s,E_s-\hbar\omega)|^2 g_f(E_s-\hbar\omega)[1-\Phi_f(E_s-\hbar\omega)]\} .$$

Для обчислення повного тунельного струму слід підсумувати внески від усіх початкових станів. За аналогією до кінцевих станів, тут також можна замінити суму інтегралом (опускаючи індекс біля змінної енергії початкового стану):

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

Отже, одержано остаточну формулу для тунельного струму між двома довільними електродами, що може бути використана у випадках усіх можливих температури та різниці потенціалів між електродами. На завершення даного пунктку варто зробити ремарку щодо меж інтегрування, які в дійсності не можуть бути нескінченними. З фізичних міркувань зрозуміло, що інтегрування слід здійснювати в межах валентних зон та зон провідності обох терміналів. Це буде забезпечено явним виглядом функцій розподілу густини електронних станів в терміналі із кінцевими станами $g_f(E)$ та в терміналі із початковими станами $g_s(E)$, які за визначенням дорівнюють нулю за межами вищезгаданих енергетичних зон.

II.2.3. Заключне бачення та подальші перспективи

Одержаний у попередньому пункті загальний вираз для струму тунелюючих електронів, що протікає між двома електронними системами є справедливим лише за умови слабкого перекриття та відповідно незначної взаємної модифікації їхніх хвильових функцій. Зокрема, її можна застосувати для моделювання не надто сильного тунельного струму, що протікає між вістрям та зразком сканувального тунельного мікроскопу (тобто для не надто малих відстаней між вістрям та

зразком). Формула для повного тунельного струму складається з двох частин, що відповідають пружному та непружному каналам тунелювання. При непружному тунелюванні електрон втрачає частину своєї енергії на збудження певного фонону, для якого вважаються відомими коливання усіх атомних ядер кристалічної гратки та відповідні гармонічні модифікації електронної густини. Остання формула записана лише для однієї фононної моди, проте узагальнення на випадок декількох фононних мод не викличе ускладнень: це приведе до появи у виразі для повного тунельного струму декількох доданків однакового типу, проте з різними частотами ω_1, ω_2, ω_3 і т.д. та вібраційними матричними елементами $W_1(E, E-\hbar\omega_1)$, $W_2(E, E-\hbar\omega_2)$, $W_3(E, E-\hbar\omega_3)$ і т. д. При цьому, знаходження фононних частот та відповідних їм векторних розмахів коливань атомних ядер в конкретно заданій кристалічній структурі терміналів належить до стандартних розрахунків, що імплементовано в численних програмних пакетах на основі сучасної теорії функціоналу густини [234].

В остаточній формулі для повного тунельного струму, пружний та непружний канали тунелювання описуються подібними за своєю структурою доданками, складаючись з інтегралів по кількості початкових станів з яких тунелюють електрони та кількості відповідних кінцевих станів в які тунелюють електрони. Ці кількості станів даються функціями розподілу густини початкових або кінцевих станів по енергіям домноженими на імовірність заповнення або незаповнення стану, що виражається через розподіл Фермі-Дірака для початкового або кінцевого електродів. Формалізм вторинного квантування не застосовується, що спрощує рівень математичної абстракції та сприяє більш широкому застосуванню одержаного виразу для тунельного струму у якісній інтерпретації СТМ зображень та тунельних спектрів, оціночних розрахунках а також точному *ab-initio* моделюванні даних СТМ та СТС на основі доступних розрахунків електронної структури та фононного спектру твердого тіла сучасними методами теорії функціоналу густини. Безсумнівно, що подальшим кроком має бути безпосереднє проведення таких розрахунків для тестових структур терміналів та порівняння

теоретично обчислених вольт-амперних характеристик із експериментально виміряними. Іншим напрямком подальших досліджень може бути узагальнення вищенаведеної теорії також і на випадок участі фотонів в процесі тунелювання, адже вищенаведена побудова вібраційних матричних елементів (для непружних каналів тунелювання) здійснюється на основі змінної компоненти електричного поля [235]. Таким чином, можна одержати вираз для тунельного струму (а відповідно й розвинути методологію розрахунку вольт-амперних характеристик тунельного проміжку, причому на єдиних методологічних засадах як і пункті II.2.2) для випадків випромінювання [236] або ж поглинання [237] фотонів в процесі дослідження поверхні методом СТМ.

Висновки до розділу II

1. Запропоновано концепцію новітнього 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.

2. На основі квантово-механічної теорії збурень першого порядку виведено універсальну формулу для тунельного струму, що враховує як пружні, так і непружні (внаслідок взаємодії із фононами) механізми тунелювання. Одержану формулу можна використовувати як для моделювання тунельного струму з перших принципів, так і для оціночних розрахунків з метою інтерпретації даних СТМ та СТС пружного або непружного тунелювання.

Розділ III

Наноструктури на реконструйованих поверхнях Si(001) та Ge(111)

III.1. Нова атомарна модель реконструкції Si(001)-c(8×8)

Дослідження поверхні Si(001) за допомогою СТМ завжди викликали чималий науковий інтерес, практично починаючи від зародження цієї експериментальної методики, адже технологічна важливість даної поверхні для мікроелектронної галузі на той час вже стала аксіомою. Відштовхуючись від димернорядової реконструкції 2×1, як основного стану, що не є наноструктурованим, до цього часу було здійснено багато досліджень інших “неідеальних” станів цієї поверхні. Тут “неідеальність” означає відхилення від стандартної процедури приготування основного стану у надчистих та надвисоковакуумних умовах, і як результат, подекуди присутність певних домішок (забруднень). З іншого боку “неідеальність” може характеризувати саму поверхню як більш шорстку, тобто означати відхилення від атомарно гладенької поверхні, якою є Si(001)-(2×1). Під цим розумітимемо те, що густина атомів у поверхневому шарі реконструйованої поверхні є меншою за густину атомів у відповідній площині всередині об’єму монокристалу. Варто зазначити, що поверхня кремнію яка є гладенькою на атомному рівні, є надзвичайно привабливою для створення елементів інтегральних електронних схем. Це пов’язано із необхідністю зменшення розсіяння носіїв заряду на інтерфейсі напівпровідник-діелектрик в польових транзисторах, яке, природньо, буде найменшим саме на атомарно-гладенькому інтерфейсі. Отже, в світлі вимог традиційної мікроелектронної технології, що базується на польових транзисторах, наноструктуризація поверхні Si(001) є небажаною оскільки буде погіршувати частотні характеристики інтегрального приладу та збільшувати енергодисипацію в ньому. В той же час, пошук нових наноструктурованих станів поверхні Si(001), може бути цікавим з точки зору перспективних та принципово нових застосувань поверхонь монокристалів кремнію в наноелектроніці та нанотехнології. Досягненню

таких станів було підпорядковано роботи автора [238,239], результати яких описано нижче в даному підрозділі.

III.1.1. Експериментальні умови одержання реконструкції Si(001)-c(8×8)

Як вже було відзначено у розділі I.2, наноструктурованим станом поверхні Si(001) є малодосліджена реконструкція Si(001)-c(8×8), що виникає внаслідок наявності малої кількості домішок міді на поверхні кремнію. Таким чином, для гарантованого дослідження цієї реконструкції було вирішено скористатися саме домішкою міді, яка вносилась у надмалих кількостях шляхом короткотривалого механічного контакту поверхні із мідним зразком, в той час як решта кроків експериментальної стандартної процедури приготування атомарно чистої поверхні кремнію залишались незмінними.

Отже, стандартна процедура приготування поверхні Si(001) виглядала наступним чином. В якості кремнієвого зразка вирізався фрагмент пластини, що типово використовується як основа для виготовлення інтегральних мікроелектронних схем, оскільки вони вже в процесі виробництва одержують надзвичайно високоякісне полірування робочої поверхні (шорсткість на рівні одиниць нм). В даній роботі було взято пластини Si(001) леговані фосфором та питомим опором 4.5 Ом × см. Ex-situ, після вирізання фрагменту пластини розміром 10 × 5 мм, торкання зразку здійснювалося лише тефлоновим пінцетом. Зразок промивався у ацетоні з метою позбутися органічних забруднень. Далі, після проміжного промивання в дистильованій воді, зразок занурювався на декілька хвилин у 5%-ий розчин плавикової кислоти (HF), що як відомо надзвичайно швидко розчиняє оксид кремнію, утворений внаслідок взаємодії кремнію із атмосферним киснем. Негайно після вийняття зразку із розчину HF, він ще раз був промитий дистильованою водою, закріплений у молібденовому тримачі та завантажений у шлюз вакуумної камери, в якій знаходився СТМ та усі необхідні засоби для обробки поверхні in-situ. Також негайно починалася відкачка шлюзу комбінацією форвакуумного та турбомолекулярного насосів, що дозволяло вже приблизно через

годину перевантажити зразок у основну надвисоковакуумну камеру із базовим тиском 3×10^{-10} мбар, із безперервною відкачкою магніторозрядним насосом.

In-situ частина приготування поверхні Si(001) складалася з термічної обробки в різних температурних режимах. Нагрівання здійснювалось шляхом бомбардування електронами з тильної (неробочої) сторони кремнієвої пластини, шляхом подачі позитивного електричного потенціалу (+1 кВ) на зразок відносно термоелектронного катоду. Процедура знегажування полягала у відпалюванні при 900 ºК протягом 8 год, після неї здійснювалась серія короткочасних (до 1 хв) “пікових” прогрівів зразку при 1500 ºК, в проміжках між якими потужність нагрівання знижувалась до нуля і температура зразка майже досягала кімнатної. Ступінь чистоти зразку можна було оцінити по збільшенню тиску при включеному нагріванні у порівнянні із базовим тиском надвисоковакуумної камери. Як правило, було достатньо декількох десятків “пікових” прогрівів для того, щоб цими викидами тиску можна було практично знехтувати. В такому випадку зразок вважався очищеним і процедура приготування завершувалась останнім “піковим” прогрівом, після якого температура дуже швидко (протягом декількох секунд, шляхом миттєвого перемикання потужності нагрівача) знижувалась від 1500 до 1200 ºК а потім протягом 30 хв до температури близької до кімнатної шляхом плавного зниження потужності нагрівача до нуля. Після остаточного непримусового охолодження до кімнатної температури протягом декількох годин (для мінімізації спотворень СТМ зображень внаслідок термодрейфу) поверхня кремнієвого зразка могла бути дослідженою в СТМ.

III.1.2. Результати СТМ досліджень надструктури Si(001)-c(8×8)

Почнемо з порівняльних СТМ зображень поверхні Si(001), які було одержано після вищеописаної стандартної процедури приготування зразка (рис. III.1а) та у разі, якщо ця процедура додактово включала внесення надмалих (слідових) кількостей міді (рис. III.1б).

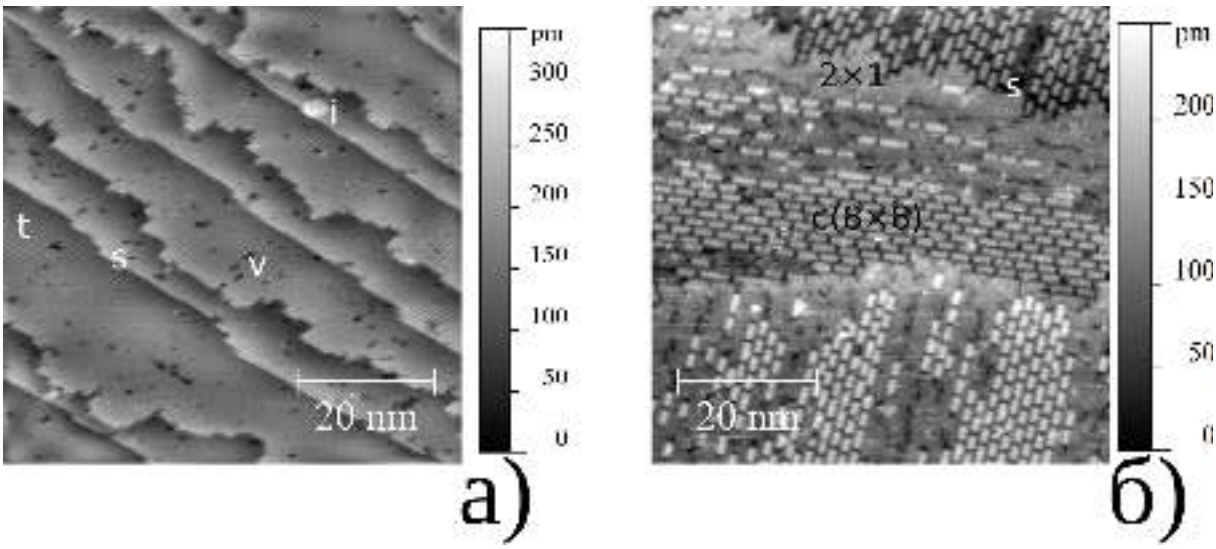

Рис. III.1. СТМ зображення розміром 65 × 65 нм поверхні Si(001) після стандартної процедури приготування (а), та після модифікованої процедури із внесенням слідових кількостей міді (б). Біля кожного зображення подано шкалу відповідностей висот градаціям сірого кольору. Зображення одержано в режимі сталого струму, рівного 0.3 нА. Тунельна напруга на зразку -1.5 В (а) та +1.7 В (б). Умовні позначення “t” – тераса, “s” – моноатомна сходинка, “v” – вакансія, “i” – забруднення.

На рис. III.1.а спостерігаємо типову атомарну чисту реконструйовану поверхню Si(001)-2×1. Зокрема, поверхня складається з атомарно гладких терас “t”, що розділені моноатомними сходинками “s”. На кожній терасі можна розрізнити смугасту структуру, що відповідає димернорядовій реконструкції 2×1, причому напрямки димерних рядів (візуально сприймаються в даному масштабі, як суцільні смуги) на сусідніх терасах є взаємно перпендикулярними. Також, спостерігаються певні нерегулярності структури поверхні у вигляді вакансій “v” (від одноатомних до великих кластерів димерних вакансій) а також певні забруднення “i” адсорбовані на кремнієвій поверхні. Слід зауважити, що морфологія та структура поверхні Si(001), що спостерігається на рис. III.1.а є достатньо типовою для процедури приготування зразка, що використовувалась у даному випадку (по суті - це процедура приготування атомарно чистої поверхні кремнію в найбільш енргетично

вигідному стані, причому також і для поверхонь інших кристалографічних орієнтацій), та співпадає із результатами численних попередніх досліджень проведених як самим автором [45] в рамках дисертаційної роботи на здобуття ступеню кандидата фізико-математичних наук, так і іншими дослідниками, нещодавній огляд яких можна знайти, наприклад, в [240].

На рис. III.1б наведено СТМ зображення поверхні Si(001) після процедури приготування, що відрізнялася від вищеописаної стандартної лише додатковим коротким дотиком робочої поверхні кремнієвого зразка до мідного інструменту перед завантаженням у шлюз надвисоковакуумної камери. Як видно, цього було достатньо для кардинальної зміни структури поверхні, а саме для появи доменів розмірами порядку десятків нм із характерним візерунком “цегляної кладки”. Ці домени позначені як c(8×8), оскільки саме така поверхнева комірка випливає із наведеного нижче аналізу (центрована комірка зі сторонами у вісім разів довшими за періодичність нереконструйованої комірки). Вже побіжний візуальний аналіз цих доменів свідчить про те, що вони є поверхневою наноструктурою. Решта поверхні такого зразка мала звичайну димернорядову реконструкцію, позначену як 2×1, проте зі значно більшою кількістю дефектів аніж на рис. III.1а. Дослідження даного зразка методом електронної Оже спектроскопії (ЕОС) не виявило наявності міді, що вказує на дуже низький рівень забруднення – принаймні нижче межі чутливості цієї спектроскопічної методики. Цей висновок є аналогічним зробленому авторами першого дослідження, в якому було зафіксовано утворення реконструкції Si(001)-c(8×8) [50]. Дана експериментальна ситуація аж надто нагадує добре відомий в літературі випадок забруднення кремнієвого зразка надмалими кількостями нікелю, що також призводить до вельми суттєвих змін структури поверхні. Так, на поверхні Si(001) в присутності слідових кількостей нікелю (нижче межі чутливості електронної спектроскопії) замість ідеальної реконструкції 2×1 утворюється вакансійна надструктура 2×n, з “плаваючою” періодичністю порядку декількох нм [241], що є прикладом спонтанної наноструктуризації поверхні. Як і в наших експериментах з міддю, достатнім є лише один дотик стальним пінцетом (нікелева

компонента входить до складу різних сортів сталі) для безповоротного забруднення кремнієвого зразку. В подальшому на такій поверхні фіксується лише наноструктура 2×n, що було підтверджено багатьма дослідниками і в тому числі у попередніх дослідженнях автора за допомогою СТМ [242], результати яких увійшли до його кандидатської дисертації. Ці роботи дали можливість сформулювати "правила поводження" із кремнієвими зразками, дотримання яких гарантувало відсутність будь-яких критичних забруднень і власне отримання атомарно-чистої поверхні кремнію (будь-якої кристалографічної орієнтації) у надвисоковакуумному середовищі. Звичайно, що використана в теперішній роботі вищеописана стандартна процедура приготування зразку, що приводить до типової поверхні на рис. III.1.а, якраз і задовольняє цьому набору правил.

Розглянемо вплив величини тунельної напруги на СТМ зображення структури Si(001)-c(8×8). Так, на рис. III.2а-г подано зображення у вільних станах (тобто при позитивній полярності на зразку) однієї й тієї самої ділянки поверхні, більшість площі якої зайнята реконструкцією c(8×8), проте також характеризується наявністю домену реконструкції 2×1 із великою кількістю дефектів. Ділянка поверхні є дещо зміщеною від одного зображення до іншого, що є наслідком ненульового термодрейфу. Як вже було очевидно з рис. III.1б, суперстурктура Si(001)-c(8×8) складається із зовнішнього шару прямокутних структурних блоків, що формують візерунок "цегляної кладки". Найбільш поширений структурний елемент позначено на зображеннях як "sb" (від англійського standard block). Його вигляд на СТМ зображеннях достатньо сильно залежить від тунельної напруги. Наприклад, при достатньо низьких позитивних напругах на зразку (рис. III.2а, + 0.8 В) кожен блок виглядає як набір з трьох коротких яскравих смужок. При напрузі + 1.2 В (рис. III.2б) кожна така смужка розпадається на два окремих максимуми яскравості, в результаті, кожен стандартний блок складається з шістьох максимумів, які за своїми розмірами нагадують окремі атоми. Для більш високих позитивних напруг на зразку, таких як +1.8 В (рис. III.2в) та + 2.4 В (рис. III.2г) ці максимуми яскравості поступово перестають розрізнятися на СТМ зображенні, а стандартні блоки

відповідно перетворюються на суцільні прямокутники. Варто зауважити, що на поверхні окрім стандартних блоків зустрічаються також і блоки більшої довжини, позначені як “lb” (від англійського long block). Їхня присутність порушує дальній порядок в структурі поверхні Si(001)-c(8×8).

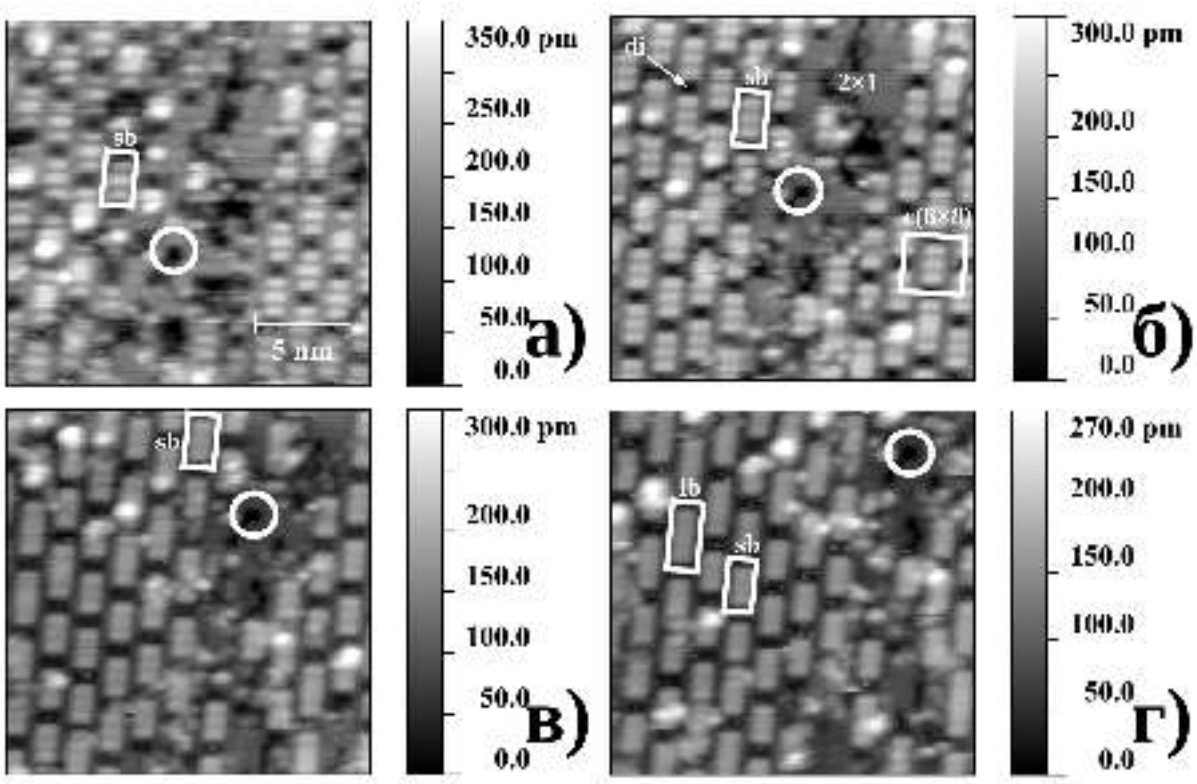

Рис. III.2. СТМ зображення реконструкції Si(001)-c(8×8) у вільних станах при різних напругах на зразку: а) +0.8, б) +1.2, в) +1.8, г) +2.4 В. Тунельний струм 0.3 нА. Розмір поля зору 18.7 × 18.7 нм. Зправа від зображень подано шкали відповідностей висот градаціям сірого. На всіх зображеннях видно одну й ту саму ділянку зразку (із невеликими зміщеннями внаслідок термодрейфу). Білим колом окреслено один і той самий кластер вакансій на всіх чотирьох зображеннях. Позначення “sb”, “lb”, “di” обговорено в тексті.

Зображення на рис. III.2 містять відповідно позначену область зайняту реконструкцією 2×1, геометричні параметри якої є добре відомими і можуть відігравати роль репера довжини уздовж та поперек димерних рядів. Це дозволяє визначити геометричні параметри елементарної комірки нової надструктури.

Довжина її елементарних векторів трансляції в площині поверхні є дуже близькою до 3 нм, тобто є у вісім разів довшою аніж для площини (001) у об'ємі кремнієвого монокристалу. Це дає підстави позначити елементарну комірку спостережуваної надструктури типу "цегляної кладки" як c(8×8) – окреслено білим квадратом на рис. III.2б. Також, область 2×1 містить численні вакансії, тобто місця де є відсутніми атоми зовнішнього атомного шару. Ці вакансії можуть слугувати як репер висоти (принаймні з точністю до атомного шару) для елементів реконструкції c(8×8). Зокрема, вакансії у зовнішньому атомному шарі димерно-рядової структури 2×1 характеризуються тією самою яскравістю (а отже і висотою) як і глибокі інтервали між прямокутними блоками, позначені як "di" (від англійського deep intervals). Самі блоки, як "sb" так і "lb", мають суттєво більшу яскравість аніж область 2×1, що наводить на думку про їхню приналежність до наступного (більш високого) атомного шару відносно площини димерних рядів 2×1. Окрім інтервалів "di", яскравість поверхні в проміжках між прямокутними блоками співпадає із яскравістю області 2×1, що відповідає рівності відповідних висот. Таким чином, можна зробити припущення, що структура реконструкції Si(001)-c(8×8) охоплює три послідовних атомних шари монокристалу кремнію. Першим є найвищий шар адатомів, з яких складаються прямокутні блоки і які адсорбовані на другому більш низькому поверхневому шарі. Внаслідок існування груп вакансій в останньому, на поверхню виходять атоми ще більш низького, тобто третього шару. Цими групами вакансій є "di" інтервали, причому їхній латеральний розмір свідчить про те, що кожному інтервалу відповідає чотири відсутніх атома другого шару (це еквівалентно двом димерним вакансіям в структурі 2×1).

Порівняємо СТМ зображення одних і тих самих "sb" та "lb" блоків одержаних у вільних та зайнятих станах. Для цього було одержано зображення однієї й тієї самої ділянки при напрузі на зразку +1.2 В (рис. III.3а) та -1.8 В (рис. III.3б). Більша частина ділянки на зображенні містить димерні ряди 2×1, проте також має певну кількість блоків структури c(8×8). В стандартному блоці "sb" всі шість максимумів яскравості, що спостерігаються у вільних станах на рис. III.3а, попарно зливаються

на зображенні у зайнятих станах на рис. III.3б, формуючи три короткі смужки аналогічно до зображення у вільних станах при низькій тунельній напрузі, як і на рис. III.2а. Такий характер залежності СТМ зображення від напруги (по аналогії з димерами кремнію в струкурі 2×1) свідчить про те, що стандартний блок складається з трьох кремнієвих димерів. Серед них є один центральний димер “cd” (від англійського central dimer) та два крайових димера “ed” (від англійського edge dimers). При цьому димер “cd” характеризується більшою яскравістю аніж “ed”, що можна пояснити нерівномірним розподілом локальної густини електронних станів між цими димерами.

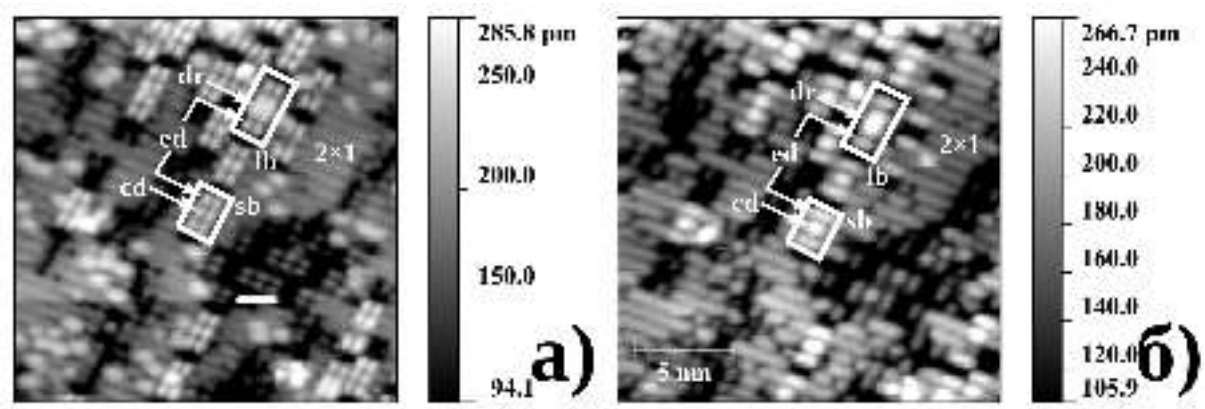

Рис. III.3. СТМ зображення ділянки поверхні, що містить елементи реконструкції Si(001)-c(8×8) у вільних та зайнятих станах. Напруга на зразку: а) +1.2 В; б) -1.8 В. Тунельний струм 0.3 нА. Розмір поля зору 18.7 × 18.7 нм. Зправа від зображень подано шкали відповідностей висот градаціям сірого. На обох зображеннях видно одну й ту саму ділянку (із невеликим зміщенням внаслідок термодрейфу). Позначення “sb”, “lb”, “dr”, “cd”, “ed” обговорено в тексті.

Висота та орієнтація димерів “cd” та “ed” відносно димерних рядів на сусідніх ділянках 2×1 переконливо свідчить, що вони є димерами наступного атомного шару в так званій “епітаксійній” орієнтації (такій що продовжує об’ємну кристалічну структуру кремнію). В блоці “sb” ці епітаксійні димери не є щільноупакованими, оскільки відстань між ними дорівнює відстані між сусідніми димерними рядами

реконструкції 2×1, тобто двом планарним (в англомовній літературі in-plane) періодам нереконструйованої грані Si(001), або 0.768 нм. Нестандартні блоки типу “lb”, що подекуди спостерігаються на поверхні, також мають димери “ed” на краях, проте в середині спостерігається певний видовжений фрагмент, який не розділяється чітко не окремі максимуми у вільних станах по аналогії до “cd”. Порівнюючи його із сусідніми ділянками 2×1, можна впевнитися, що маємо справу фактично із невеликим фрагментом димерного ряду в найвищому атомарному шарі поверхні (позначено як “dr” від англійського dimer row). Як і “cd”, цей фрагмент складається з епітаксійних димерів, що природньо узгоджується із перпендикулярністю до димерних рядів нижчого атомного шару. В свою чергу, довжина фрагменту свідчить про те, що він складається із трьох епітаксійних димерів, які є щільноупакованими – відстань між ними складає 0.384 нм, це характерно для сусідніх димерів одного ряду в реконструкції 2×1 та відповідає поверхневій густині атомів стовідсотково укомплектованого атомного шару в площині Si(001).

На рис. III.4 подано СТМ зображення поверхні, що мала меншу частку заповнення реконструкцією c(8×8) аніж поверхня на рис. III.1. При цьому очевидною є тенденція до утворення довгих ланцюжків складових блоків структури c(8×8), причому без утворення повноцінних елементарних комірок реконструкції. Решта площі поверхні була зайнята звичайною димерно-рядовою реконструкцією 2×1 із великою кількістю поверхневих вакансій. Масштаб зображення на рис. III.4а не дозволяє розрізняти внутрішню структуру “sb” та “lb” блоків. Натомість на зображенні ділянки меншого розміру (рис. III.4б) в цих блоках розрізнено структуру максимумів яскравості, що дає змогу зафіксувати існування “lb” блоків двох типів, виділених білою лінією, відповідно, квадратом та овалом. В останньому випадку маємо блок “lb” із фрагментом димерного ряду – аналогічний до того, що був розглянутий на рис. III.3. Натомість, білим квадратом виділено блок “lb”, що має вісім (замість шести у стандартному випадку) рівноцінних максимумів яскравості, тобто складаєтья з чотирьох рівновіддалених (замість трьох у випадку “sb”)

епітаксійних нещільно упакованих ад-димерів кремнію. Ідентифікація кожного такого максимуму яскравості як одного атома Si базується на експериментально спостережуваному факті попарного злиття сусідніх максимумів на СТМ зображенні при переході від вільних до зайнятих станів. Така поведінка загалом характерна для

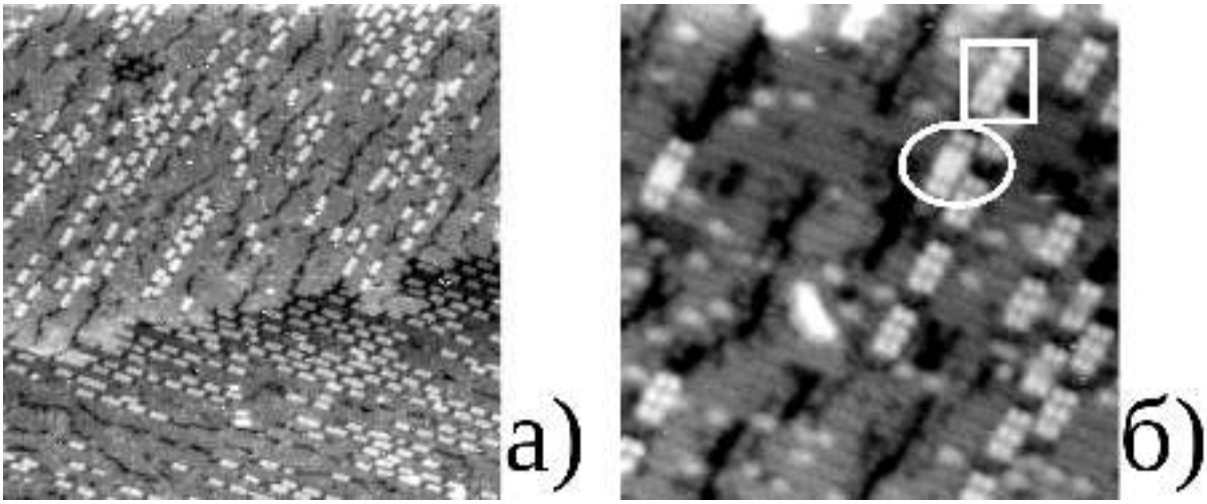

Рис. III.4. СТМ зображення поверхні Si(001) у вільних станах, із невеликою часткою заповненою елементами надструктури c(8×8). а) Напруга на зразку +2 В. Тунельний струм 0.3 нА. Розмір поля зору 65 × 65 нм. б) Напруга на зразку +1.5 В. Тунельний струм 0.3 нА. Розмір поля зору 19 × 19 нм. Квадратом та овалом окреслено два різновиди нестандартного блоку “lb”.

атомів Si, що є складовими димерів на поверхні Si(001). Додатковим аргументом на користь такої ідентифікації може слугувати також і надзвичайна схожість зображення щільноупакованих максимумів в нестандартних блоках “lb” (тобто особливостей типу “dr”) та звичайних димерних рядів реконструкції 2×1 на сусідніх ділянках поверхні. Це твердження про схожість є справедливим як для зображень у вільних станах (рис. III.3а та III.4б) так і у зайнятих станах (рис. III.3б).

III.1.3. Атомарна модель наноструктурованої поверхні Si(001)-c(8×8)

Враховуючи усі вищенаведені експериментальні результати можна побудувати наступну атомарну модель реконструкції Si(001)-c(8×8) та її основних структурних

елементів. На рис. III.5 подано якісну модель нанорозмірної реконструкції Si(001)-c(8×8), яка відтворює усі наявні експериментальні дані, проте не надає точних значень атомних координат. Останнє буде можливим лише після проведення комбінованих мікроскопічних та дифракційних експериментальних досліджень та відповідних теоретичних розрахунків кристалічної та електронної структури, що знаходиться поза рамками даної роботи.

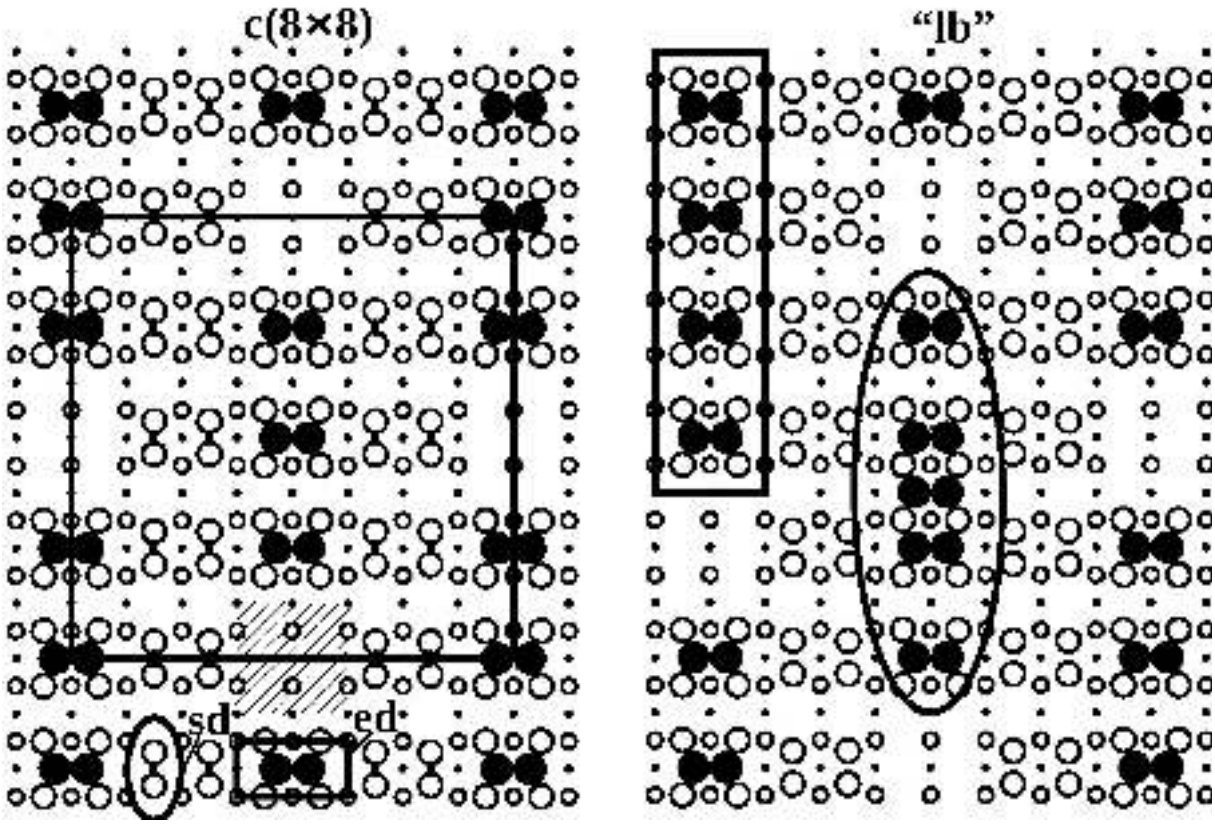

Рис. III.5. Атомарна модель реконструкції Si(001)-c(8×8). Атоми Si позначено колами (зафарбованими чорним кольором або без заповнення), діаметр яких зменшується для більш глибоких (віддалених від читача) атомних шарів. Всього показано атоми чотирьох шарів, чорним зафарбовано атоми найвищого та найнижчого шару, незафарбованими є атоми двох проміжних шарів.

В лівій частині рис. III.5 наведено ідеальну структуру c(8×8), елементарну комірку якої окреслено чорним квадратом. Колами найбільшого діаметру зафарбованими чорним кольором позначено атоми Si найвищого (першого)

атомного шару (шару ад-димерів). Ці атоми є попарно згрупованими у димери, останні ж групуються по три у стандартні блоки “sb”, регулярне розташування яких і дає центровану комірку квадратної форми зі стороною у 8 разів довшою за планарну періодичність нереконструйованої грані Si(001). В правій частині рис. III.5 зображено будову нестандартних блоків “lb” двох вищеобговорених різновидів: прямокутником окреслено блок з вісьма атомами Si, що формують чотири ад-димери в нещільній упаковці; овалом окреслено блок з десятьма атомами Si, що формують п’ять ад-димерів, три з яких є щільноупакованими в середині блоку. Зрозуміло, що присутність таких блоків на поверхні порушує дальній порядок в реконструкції Si(001)-c(8×8), що й спостерігається на вищенаведених СТМ зображеннях.

Як зазначалося раніше, димери на краях стандартних та нестандартних блоків позначаються абревіатурою “ed” - один з таких димерів окреслено чорним прямокутником. Атоми наступного (другого в глибину) шару позначені незафарбованими колами, на незайнятих блоками “sb” або “lb” ділянках поверхні вони формують звичайні димери реконструкції 2×1. Один з таких димерів окреслено чорним овалом та позначено як “sd” (від англійського surface dimer). Також на рис. III.5 зображено атоми ще двох більш глибоких шарів, із відповідним зменшенням вглиб діаметру кола, що позначає кремнієвий атом: незафарбовані кола (третій шар) та зафарбовані кола (четвертий шар).

Примітною рисою реконструкції Si(001)-c(8×8) є заглиблення типу “di” (на рис. III.5 одне з них позначене штриховкою), що розділяють димери “ed” розташованих безпосередньо один за одним блоків “sb” або “lb”, причому в будь-якій комбінації останніх. Шляхом порівняння СТМ зображень цих особливостей із вакансійними дефектами на сусідніх ділянках димерно-рядової реконструкції 2×1, приходимо до висновку, що “di” відповідає груповій вакансії у вигляді двох відсутніх димерів другого атомного шару типу (типу “sd”). Таким чином, в області “di” на поверхню виходять атоми третього шару, зокрема, в моделі на рис. III.5 в кожній такій області присутні два атоми Si третього шару, причому загалом вони

будуть мати чотири обірвані зв'язки. Слід зазначити, що зображена атомна структура заглиблень "di" є лише припущенням, оскільки через ефекти пов'язані із форм-фактором вістря-зонду СТМ, експериментальне спостереження атомів в середині цих заглиблень було неможливими. Ця ситуація нагадує кутові ями в структурі реконструкції іншої грані кремнію: Si(111)-(7×7). Не можна виключати, що в заглибленнях "di" також відсутні й атоми третього шару, тобто на поверхню будуть виходити вже атоми четвертого шару. Очевидно, що остаточне з'ясування цієї неоднозначності буде можливим шляхом проведення чисельних розрахунків з перших принципів та знаходження найбільш енергетично вигідної кристалічної структури елементарної комірки Si(001)-c(8×8). Загалом же очевидно, що реконструкція Si(001)-c(8×8) є явищем такого самого масштабу що і загально відома реконструкція Si(111)-(7×7) – як за розміром елементарної комірки, так і за різномаїттям структурних елементів. Обидві структури об'єднує також і те, що вони є наноструктурованими поверхнями.

Модель поверхневої кристалічної структури представлена на рис. III.5 складається виключно з атомів Si, хоча в наших експериментах (та в роботах інших авторів) існування структури c(8×8) було спричинене внесенням домішки міді. В той же час, кількість атомів Cu була настільки невеликою, що виключала наявність хоча б одного атому домішки в кожній елементарній комірці. Таким чином, було зроблено висновок, що домішки стабілізують надструктуру c(8×8), наприклад через дефектоутворення або поверхневі механічні напруження, проте самі по собі не є "будівельним матеріалом" реконструкції. Основна відмінність запропонованої моделі від більшості описаних в літературі [50,52,53], полягає в асоціації кожного максимуму яскравості на СТМ зображеннях у вільних станах із окремим атомом Si, а не димером, як у інших авторів. Такий принцип заснований на чималому досвіді аналізу СТМ зображень димерів кремнію на поверхнях Si(001)-2×1 та Si(001)-c(4×4). Згідно цього принципу, зображення димеру, тобто двох атомів Si між якими існує хімічний зв'язок у площині поверхні, являє собою два максимуми яскравості у вільних станах (ці максимуми є центрованими на атомах) та єдиний видовжений

максимум яскравості у зайнятих станах (цей максимум є центрованим точно посередині між двома складовими атомами). Застосування цього принципу для інтерпертації СТМ зображень вимагає одержання високої роздільної здатності одночасно у вільних та зайнятих станах, чого і було досягнуто в даній роботі стосовно наноструктурованої поверхні Si(001)-c(8×8).

Окремо слід відзначити, "геометричну" ідентичність запропонованої нами моделі Si(001)-c(8×8) та моделі [51]. В обох випадках, блоки "sb" складаються з трьох епітаксійних димерів в нещільній упаковці, а заглиблення "di" відповідають двом димерним вакансіям. Проте, в той час, як запропонована в теперішній роботі модель складається виключно з атомів Si, в роботі [51] епітаксійні димери складаються з атомів міді. Останні було "включено" до складу елементарної комірки c(8×8), внаслідок великої кількості міді присутньої на поверхні, що можна було зафіксувати методом електронної Оже спектроскопії. З іншого боку, в наших експериментах, а також в роботах [50,52,53] домішка міді знаходиться на рівні нижчому за межу чутливості електронної спектроскопії. В цьому немає протиріччя, адже якщо надмалі кількості міді можуть спричинити утворення реконструкції c(8×8), то цілком імовірно, що цього ж буде досягнуто і зі значно більшими кількостями домішки. Нарешті, вимагаючи відповідності остаточної атомарної моделі Si(001)-c(8×8) усім експериментальним даним опублікованим у літературі та одержаним в даній дисертаційній роботі, приходимо до структури зображеної на рис. III.5. Вона враховує той факт, що ця нанорозмірна реконструкція існує із кількістю домішок міді, абсолютно недостатньою для присутності атому (атомів) Cu в кожній елементарній комірці, а також ідентичність СТМ зображень її складових та димерів кремнію димерно-рядової реконструкції 2×1 на сусідніх ділянках поверхні (як в зайнятих так і у вільних станах).

III.1.4. Наноструктурована поверхня Si(001) – бачення та перспективи

Підбиваючи підсумки результатів поданих у даному підрозділі можна вважати, що експериментальні дані одержані методом СТМ із гранично можливою

для даної методики роздільною здатністю дозволили побудувати найбільш вірогідну модель кристалічної структури поверхні Si(001) у реконструйованому та одночасно наноструктурованому стані із суперкоміркою c(8×8). Безсумнівно, що остаточне підтвердження справедливості запропонованої атомної моделі, вимагає теоретичних розрахунків кристалічної та електронної структури та порівняння їхніх результатів із наявним масивом експериментальних даних. Все це має стати предметом подальших досліджень.

Загальне значення отриманих результатів полягає у встановленні цілого ряду реконструкцій поверхні Si(001): димерно-рядова надструктура епітаксійних димерів 2×1, змішана надструктура димерів епітаксійної та неепітаксійної орієнтації c(4×4) та нарешті надструктура розріджених епітаксійних димерів c(8×8). Не дивлячись на те, що лише перша з них може вважатися основним станом, а дві останні – метастабільними станами поверхні Si(001), усі вони є вельми стабільними за кімнатної температури, що дозволяє їхнє надійне спостереження за допомогою такої відносно повільної методики як СТМ. Встановлення цього факту щодо реконструкції c(8×8) має також і додатковий практичний аспект, адже з'являється нова спонтанно наноструктурована поверхня, що напевно може слугувати нанотемплатою для створення вторинних наноструктур. Такої функціональності можна очікувати завдяки наявності періодично розташованих заглиблень аж до третього атомного шару, в яких, наприклад, могли б селективно адсорбуватись певні атоми або молекули, що безсумнівно вартує майбутніх експериментальних спроб.

Нарешті, залишається відкритим питання про вичерпність вищенаведеного ряду спонтанно наноструктурованих реконструкцій Si(001). Гіпотетична можливість існування ще більш довгоперіодної аніж c(8×8) наноструктури (однієї або навіть декількох) є вельми цікавою як з фундаментальної, так і практичної точок зору (знову ж таки через можливість нанотемплатної функціональності таких поверхонь). На жаль, стратегії пошуку таких формально метастабільних станів поверхні Si(001) не є очевидними, адже апріорі є невідомою область

експериментальних параметрів, що можуть спричиняти потрапляння в ці стани поверхневої підсистеми монокристалу кремнію. Пошук таких параметрів методом перебору не можна визнати прийнятним через високу ресурсомісткість постановки відповідних експериментів. В цій ситуації обнадійливим вбачається постійне зростання доступних обчислювальних потужностей, а відтак і збільшення граничного розміру поверхневої елементарної комірки, яку можна змоделювати на атомному рівні [243].

III.2. Нові наноструктурні особливості реконструйованої поверхні Ge(111)

До теперішнього часу поверхня Ge(111) викликала значно менший інтерес аніж Si(111) та Si(001), у зв'язку із їхнім переважним застосуванням у мікроелектронній галузі, та безсумнівно великими успіхами, досягнутими на шляху мініатюризації (практично до нанометрового діапазону) електронних приладів на основі кремнієвих підкладинок. Але окрім мініатюризації існує також і тенденція до збільшення робочих частот транзисторів (на даний час вже в діапазоні сотень Ггц), що спонукає звертати увагу на матеріали із більш високою ніж у кремнії рухливістю носіїв заряду. Одним із таких матеріалів якраз і є германій, а оскільки тенденції мініатюризації в нанометровому діапазоні залишаються в силі також і для приладів на його основі, стають актуальними дослідження різноманітних наноструктур на германієвих поверхнях. Перш за все, це стосується реконструкції атомарно чистої поверхні Ge(111), яка є наноструктурованою, проте менш дослідженою ніж подібна поверхня Si(111). Також, незважаючи на близькі фізичні та хімічні властивості кремнію та германію, є ще одна особливість на користь останнього у сучасному контексті. А саме, факт практично повної нерозчинності вуглецю у германії (що контрастує із кремнієм) робить цю поверхню вельми перспективною для створення атомарно різкого інтерфейсу між графеном та напівпровідником. Пререквізитом цього є, звичайно ж, вичерпне знання атомної структури чистої поверхні напівпровідника. СТМ є для цього, а також для детального визначення геометричних параметрів поверхневих наноструктур та їхніх електронних властивостей, найбільш придатною методикою, тому, як і в попередньому підрозділі, її було обрано для пошуку, ідентифікації та визначення атомної структури нових особливостей в нанометровому та субнанометровому діапазонах на реконструйованій поверхні Ge(111) у надвисокому вакуумі. В підрозділі наведено результати експериментальних досліджень автора, опублікованих в роботі [244].

III.2.1. Експериментальні умови одержання реконструйованої поверхні Ge(111)

В якості досліджуваного матеріалу було використано германієві пластини (діаметром 2”) виготовлені MTI Corporation (www.mtixtl.com), з яких нарізалися зразки необхідних геометричних розмірів. Зокрема, було взято пластини Ge(111) p-типу (леговані Ga, з питомим опором ~ 0.24-0.33 Ом·см), з високим ступенем полірування робочої поверхні (максимальні нерівномірності порядку одиниць нм). Такі зразки не вимагали ніякої обробки ex-situ і після встановлення в тримач зразка для СТМ завантажувалися у шлюз надвисоковакуумної камери. In-situ зразки були піддані дегазації протягом однієї доби при 600 ºК, після чого було здійснено серію з декількох почергових бомбардувань іонами Ar^+ з енергією 500 еВ та струмом на зразок порядку 10 мкА/см^2 протягом 5 хв та прогрівів при 900 ºК протягом 5 хв. Після останнього прогріву (який здійснювався шляхом електронного бомбардування тильної сторони германієвої пластини) потужність розсіювана на зразку плавно знижувалась від номінальної до нульової протягом 10 хв. Остаточне охолодження до 300 ºК тривало декілька годин в умовах базового тиску вакуумної камери порядку $2x10^{-10}$ мбар. Чистота поверхні контролювалася електронною Оже-спектроскопією, причому вищеокреслена процедура очищення продовжувалася доти, доки сигнал Оже електронів від будь-яких хімічних елементів (окрім Ge) падав нижче межі чутливості вимірювальної методики. Після цього зразок встановлювався у СТМ та одержувались його зображення в режимі сталого струму. При цьому було застосовано вістря-зонди виготовлені з платино-іридієвого сплаву (80 % Pt та 20 % Ir) механічним розрізанням з одночасним розтягненням у повітрі із подальшим бомбардуванням електронами з енергією 2.5 кеВ у надвисокому вакуумі.

III.2.2. Базові реконструкції Ge(111)-c(2×8) та Ge(111)-2×2

Процедура приготування поверхні Ge(111) описана у попередньому підрозділі, дозволяла одержати високоякісну поверхню із атомарно гладкими терасами шириною до 100 нм та переважним покриттям доменами реконструкції

Ge(111)-c(2×8) та малою кількістю дефектів. Репрезентативне СТМ зображення, що було одержане на одному з таких доменів наведено на рис. III.6 у вільних станах (а) та у зайнятих станах (б) – це два зображення однієї й тієї ж самої ділянки поверхні але при протилежних за знаком величинах тунельної напруги. На рис. III.6а-б

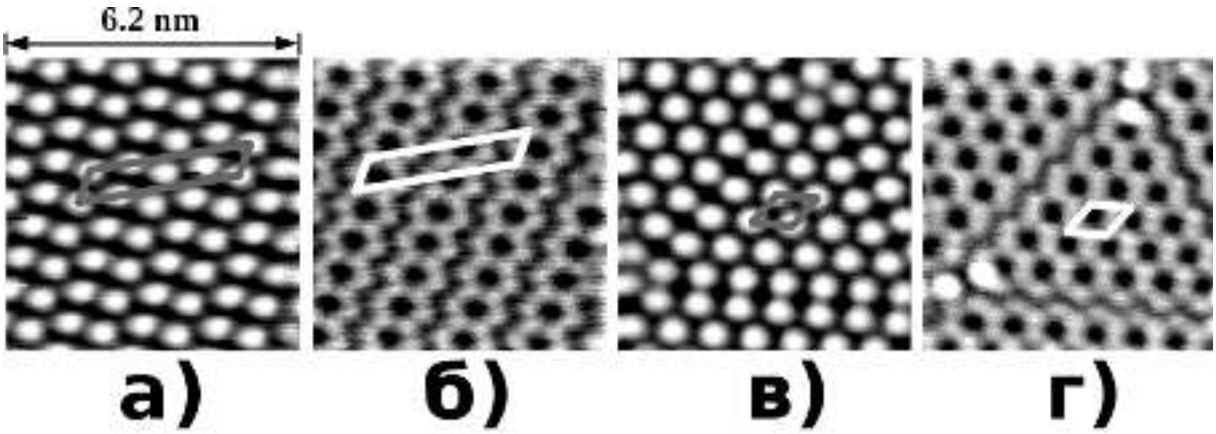

Рис. III.6. СТМ зображення розміром 6.2 × 6.2 нм атомарно гладенької та реконструйованої поверхні Ge(111) після стандартної процедури приготування. Зображення одержано в режимі сталого струму, рівного 0.3 нА. Тунельна напруга на зразку: (а) +1.5, (б) -1.5, (в) +2, (г) -2 В. На (а) та (б) зображено одну й ту саму ділянку посеред великого домену c(2×8), елементарну комірку реконструкції окреслено сірим та білим паралелограмами. На (б) та (в) зображено одну й ту саму ділянку посеред області заповненої доменами (2×2), елементарну комірку реконструкції окреслено сірим та білим ромбами. Маркер масштабу в правому верхньому кутку є спільним для усіх чотирьох зображень.

елементарну комірку c(2×8) позначено сірим та білим паралелограмами, що мають коротку та довгу сторону довжинами 0.8 нм та 3.2 нм відповідно. Ці довжини є в 2 та 8 разів більшими за елементарні вектори трансляції в площині (111), що характерні для об’єму германієвого монокристалу (тобто 0.4 нм). Відмінність між рис. III.6а та III.6.б є проявом просторового розподілу густин вільних та зайнятих електронних станів (буде детально обговорено нижче). Зауважимо, що дані рис. III.6 цілковито узгоджуються з СТМ зображеннями та результатами дифракції повільних

електронів на поверхні Ge(111)-c(2×8) опублікованими в роботах інших авторів яких було процитовано в підрозділі I.2.

Невелика частина площі досліджуваного зразку Ge(111) була зайнятою надструктурою 2×2, як наприклад, на рис. III.6в-г. Тут одна й та сама ділянка поверхні зображена у вільних (в, +2 В) та зайнятих (г, -2 В) електронних станах, суперкомірку 2×2 позначено ромбами сірого та білого кольорів. Довжина їхніх сторін дорівнює 0.8 нм, тобто є вдвічі більшою за 0.4 нм, характерну для планарної періодичності об'ємної структури в площині Ge(111). В даному випадку відмінність між СТМ зображеннями у вільних та зайнятих станах є подібною до базової структури Ge(111)-c(2×8). Можна відзначити, що експериментальні дані рис. III.6в-г якісно узгоджуються із теоретично передбаченими СТМ зображеннями реконструкції Ge(111)-2×2 [60]. Важливою характерною рисою є також відсутність дального порядку на рис. III.6в-г, що проявляється у малому розмірі доменів 2×2 – типово до 10 нм.

Домени 2×2 ніколи не були повністю відсутніми на жодному з досліджених нами зразків Ge(111), отже їх можна вважати цілком "автентичною" особливістю, яка є притаманою цій поверхні. Виглядає вірогідним, що різноманітні дефекти кристалічної структури, такі як сходинки на поверхні або ж точкові чи просторово протяжні дефекти в об'ємі зразка, можуть спричиняти зсув енергетичного балансу на користь реконструкції 2×2, яка є менш вигідною за c(2×8) у випадку ідеально періодичного кристалу германію. Очевидно, що методика СТМ є незамінною для спостереження надструктури 2×2 у загальному випадку, адже внаслідок малої парціальної частки цієї реконструкції та великої кількості просторово неузгоджених доменів малого латерального розміру, не варто сподіватись на фіксацію цієї поверхневої структури за допомогою дифракційних методик. Останнє є можливим тільки в певних особливих випадках, наприклад, спостереження методом ДПЕ структури 2×2 на віцинальній поверхні Ge(111) із незвичайно великою щільністю сходинок та відповідно дуже малою шириною атомарно гладеньких терас [70]. При цьому, близькість атомних сходинок до будь-якої точки поверхні слугувала

стабілізуючим фактором для надструктури 2×2 на всьому зразку.

Загально прийняті атомарні моделі реконструкцій Ge(111)-c(2×8) та Ge(111)-2×2, які було обговорено в підрозділі I.2, зображенні схематично на рис. III.7. Вони

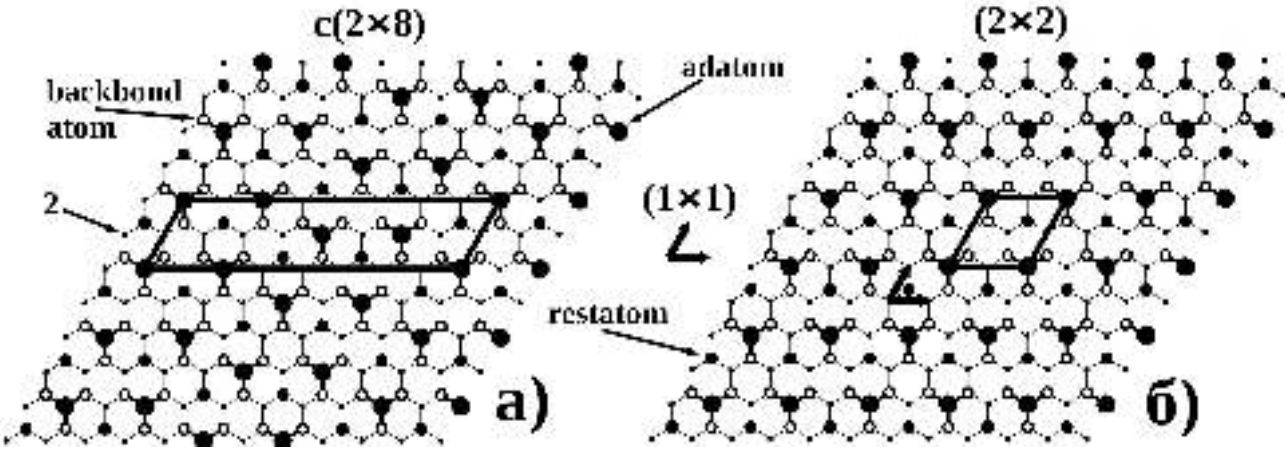

Рис. III.7. Вигляд зверху атомних моделей реконструкцій поверхні Ge(111): c(2×8) (а), 2×2 (б) – ці елементарні комірки окреслено паралелограмом та ромбом відповідно. 1×1 позначає елементарні вектори трансляції нереконструйованої площини Ge(111). Атоми Ge позначені зафарбованими та незафарбованими колами, діаметр яких зменшується для атомів, що є більш віддаленими від читача. Найглибший (другий) атомний шар, присутній на кресленні, позначений цифрою 2. Перший (базовий атомний шар поверхні) складається з rest- та backbond-атомів (позначено як restatom та backbond atom). Найвищий атомний шар складається з ад-атомів (позначено як adatom).

відрізняються одна від одної візерунком, що його утворюють так звані ад-атоми (від англійського adatoms, зображено зафарбованими колами великого діаметру) розташовуючись на нереконструйованій площині Ge(111). При цьому кількість ад-атомів на одиницю площі є недостатньою для формування повністю укомплектованої атомної площини цієї орієнтації. Принцип за яким формується візерунок ад-атомів полягає у зменшенні кількості ненасичених (обірваних) зв’язків на одиницю площі реконструйованої поверхні кристалу напівпровідника – це, в свою

чергу, мінімізує вільну енергію системи.

Зокрема, на рис. III.7 кожен ад-атом насичує три обірвані зв'язки атомів нижчого шару, які в такій ситуації позначаються терміном "backbond" та зображені незафарбованими колами середнього діаметру. В результаті, замість трьох обірваних зв'язків, що належали "backbond" атомам, залишається лише один обірваний зв'язок на ад-атомі. Структура реконструйованої поверхні є такою, що не всі атоми першого (базового) шару можуть бути поєднані хімічними зв'язками із ад-атомами, тобто, окрім "backbond" атомів у ньому лишаються атоми із ненасиченими обірваними зв'язками (в англомовній літературі вони дістали назву "rest"-атомів), їх зображено зафарбованими колами середнього діаметру.

Рест-атоми відрізняються від ад-атомів локальною густиною електронних станів, що спричиняє суттєві відмінності між СТМ зображеннями поверхні у вільних та зайнятих станах (порівняти рис. III.6а,в та рис. III.6б,г). Конкретно - лише ад-атоми є видимими на зображеннях у вільних станах, в той час як і ад-атоми і рест-атоми роблять внесок у формування СТМ зображення у зайнятих станах. Це є наслідком перерозподілу електронів обірваних зв'язків від ад-атомів до рест-атомів та формування заселених та незаселених поверхневих енергетичних зон із переважною локалізацією густини станів на рест-атомах та ад-атомах відповідно. В термінах гібридизації атомних орбіталей можна стверджувати, що внаслідок подібного трансферу електричного заряду, орбіталі, що відповідають обірваним зв'язкам (в об'ємі кристалу германію, як відомо, усі чотири орбіталі кожного атома є sp^3-гібридизованими) стають більш схожими на атомні орбіталі *s*- та *p*-типу для рест-атомів та ад-атомів відповідно.

III.2.3. Одновимірні ланцюжки комірок 2×2 на поверхні Ge(111)-c(2×8)

Малі домени 2×2, типові приклади яких було подано на рис. III.6в-г не вичерпують усіх можливостей спотворення ідеальної періодичності основного стану поверхні Ge(111)-c(2×8). Одну з альтернативних ситуацій було зареєстровано методом поверхнеової дифракції рентгенівських променів, що виявила поверхневі

дефекти у вигляді прямолінійних ланцюжків складених з комірок 2×2 [245]. Сам факт можливості спостереження таких об'єктів дифракційною методикою означає їхню поширеність на поверхні (тобто не поодинокі випадки) та суттєву довжину ланцюжків, при якій останні можна вважати одновимірними об'єктами. Ретельний пошук проведений в даній роботі за допомогою методики СТМ дійсно дозволив виявити такі лінійні дефекти посеред атомарно гладеньких терас підкладинки Ge(111)-c(2×8). Відповідні СТМ зображення при різних тунельних напругах наведено на рис. III.8 – видно атомарно гладку терасу з досить невеликою кількістю

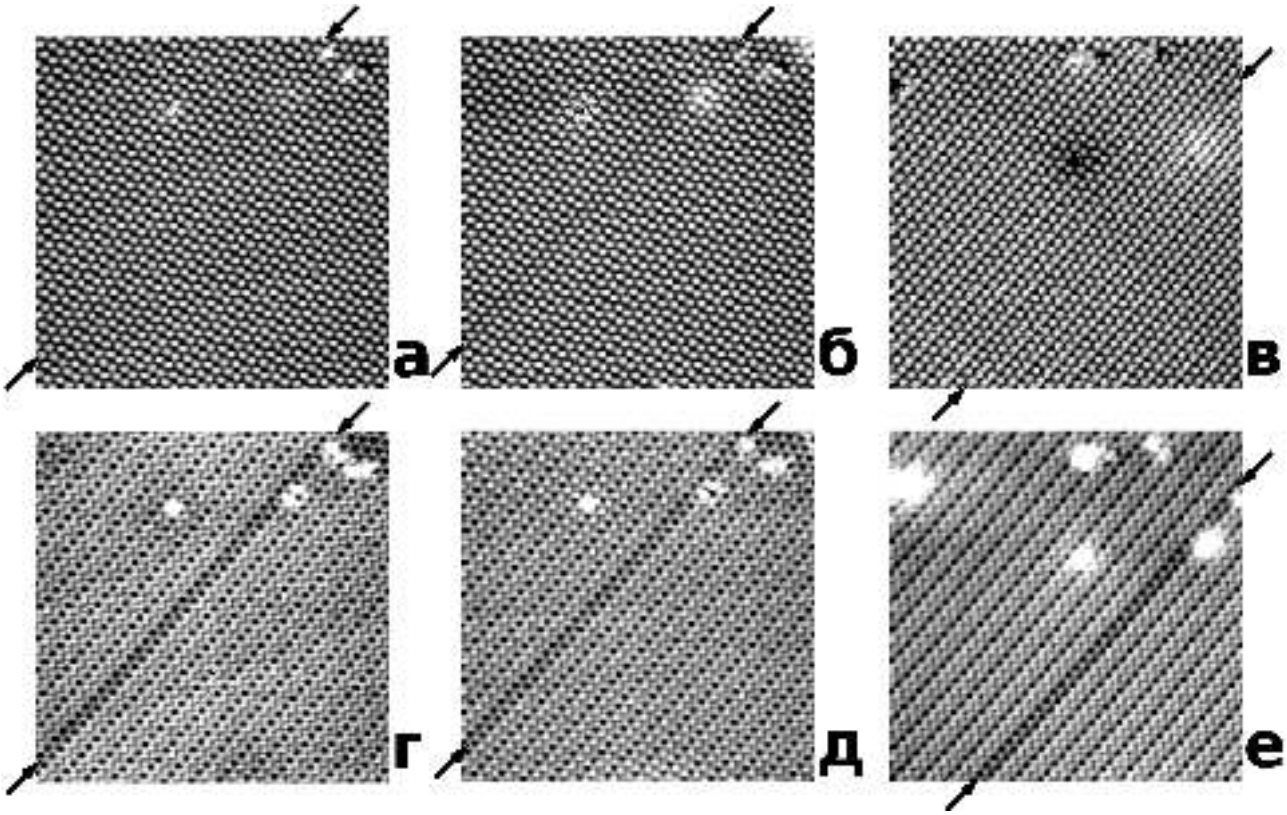

Рис. III.8. СТМ зображення у вільних та зайнятих станах атомарно гладенької тераси Ge(111)-c(2×8) із декількома локалізованими дефектами а також лінійним дефектом у вигляді ланцюжка комірок 2×2. Усі зображення мають розмір 25 × 25 нм, та містять одну й ту саму ділянку поверхні, проте із певними зсувами внаслідок термодрейфу. Тунельний струм 0.3 нА. Тунельна напруга на зразку: а) +2.5, б) +1.5, в) +0.8, г) -2.5, д) -1.5, е) -0.8 В. Дві точки на периметрі кожного зображення, що визначають пряму лінію ланцюжка комірок 2×2, вказано стрілками.

дефектів, причому на краях кожного зображення стрілками позначено дві точки, які визначають лінію одного й того самого ланцюжка комірок 2×2.

На зображеннях у вільних станах (рис. III.8а-в) видно лише ад-атоми Ge, тому лінійний дефект проявляється у вигляді одного зайвого ряду ад-томів у напрямку $[1\bar{1}0]$, що альтернативно лінійному ланцюжку комірок 2×2 товщиною в одну комірку, який затиснуто між двома протяжними доменами c(2×8). У зайнятих станах зображення є більш складним, оскільки на ньому проявляються як ад-атоми так і рест-атоми Ge (рис. III.8г-е). Їхня відносна яскравість варіюється зі зміною тунельної напруги, причому ці варіації є різними для нееквівалентних наборів ад-атомів та рест-атомів (як можна переконатися з рис. III.7 - не всі ад-атоми є еквівалентними один одному внаслідок різної геометрії їхнього атомного оточення, і те саме стосується рест-атомів). Загальною рисою всіх трьох зображень на рис. III.8г-е є чітке виділення даного лінійного дефекту у вигляді смуги зниженої яскравості (у порівнянні із оточуючим фоном доменів c(2×8). Оскільки зображення було одержано в режимі сталого струму, то можна констатувати нижчу локальну густину зайнятих станів прямолінійного ланцюжка комірок 2×2 у порвінянні із ідеальною структурою Ge(111)-c(2×8). З точки зору наноелектроніки такий об’єкт можна умовно вважати квантовим антидротом.

Атомарну модель лінійного ланцюжка 2×2 представлено на рис. III.9а, на якому усі комірки 2×2 окреслено штриховою лінією. Важливо рисою цієї моделі є трансляційна неузгодженість доменів c(2×8) зліва і зправа від ланцюжка, через d позначено трансляційний зсув в напрямку довшої сторони. В запропонованій моделі, усі ад-атоми зображені еквівалентими по висоті (також по висоті є рівними між собою й рест-атоми). Такий висновок базується на спостережуваній рівності яскравостей усіх адатомів на рис. III.8а. На противагу цьому, зображення в зайнятих станах наводять на думку про меншу висоту ад-атомів та рест-атомів, що належать ланцюжку, порівняно із сусідніми доменами c(2×8). Це протиріччя неможливо розв’язати виходячи лише з наявних експериментальних даних, оскільки СТМ зображення, як відомо, є згорткою топографії поверхні та її електронної структури.

Тому, модель на рис. III.9а можна вважати якісною, в той час як остаточне встановлення точних значень атомних координат може бути досягнуто шляхом проведення *ab-initio* розрахунків оптимізованої кристалічної структури поверхні.

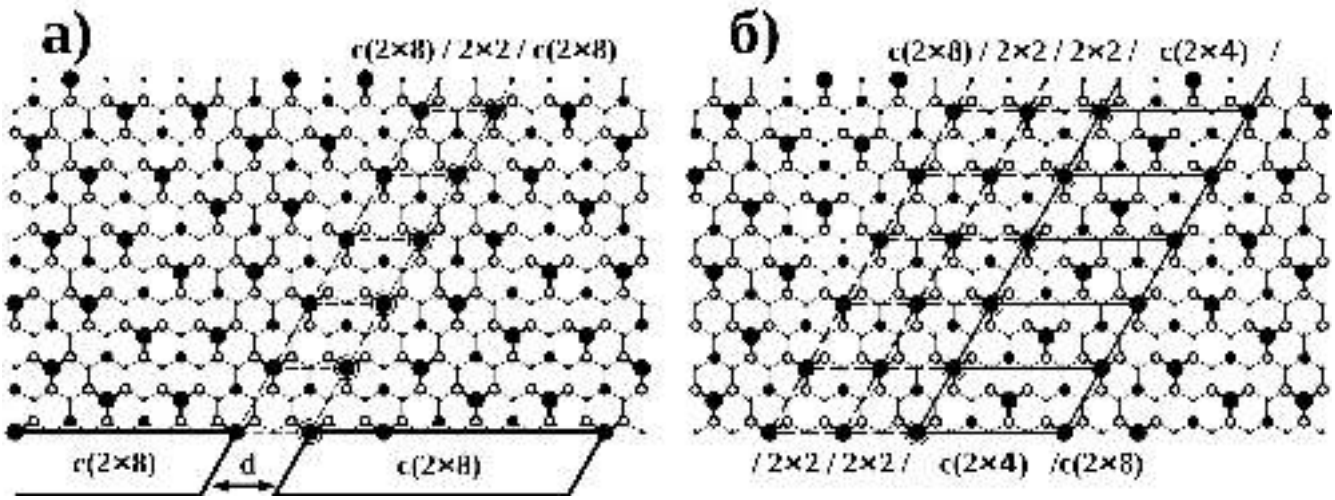

Рис. III.9. Вигляд зверху атомних моделей лінійних дефектів на атомарно гладенькій терасі поверхні Ge(111)-c(2×8): (а) ланцюжок 2×2, (б) ланцюжок 2×2-2×2-c(2×4). Позначення атомів Ge є ідентичним до рис. III.7. В лінійних ланцюжках штриховою лінією окреслені комірки 2×2, а також ад-атоми Ge, що порушують ідеальну періодичність c(2×8), суцільною лінією - комірки c(2×4).

Формування лінійного ланцюжка комірок 2×2 може бути модельним процесом росту двовимірного (2D) полікристалу. Суть цього процесу полягає в зустрічі границь двох просторово некогерентних доменів під час росту останніх (тобто в процесі 2D кристалізації). В процесі приготування зразка Ge(111) при 900 ºК всі ад-атоми можна вважати рухливими, тобто постійно дифундуючими по атомній площині Ge(111) з об’ємною кристалічною структурою. В процесі охолодження до 300 ºК, ад-атоми втрачають мобільність та кристалізуються у певних положеннях з насиченням максимальної кількості обірваних зв’язків. Таким чином у зовнішньому атомному шарі зразка ад-атоми формують 2D кристал. Оскільки густина ад-атомів є в чотири рази меншою аніж у повністю укомплектованій площині Ge(111), існує багато еквівалентних початкових вузлів гратки з яких може почати зароджуватися

2D кристал. Якщо зародкоутворення двох доменів відбувається одночасно на протилежних краях тераси, то відповідні початкові центри кристалізації можуть виявитися просторово неузгодженими. В процесі росту такі домени врешті решт зустрінуться, проте їхнє “зшивання” буде не точним – між крайніми комірками з обох боків залишається відстань (позначено як d на рис. III.9а), що є меншою за довжину комірки c(2×8), проте як раз достатньою для однієї комірки 2×2.

Інший тип лінійного дефекту може бути отримано посеред ідеально вопрядкованої тераси на поверхні Ge(111)-c(2×8) шляхом зсуву одного ряду ад-атомів уздовж напрямку $[1\bar{1}0]$ на довжину одного періоду нереконструйованої грані Ge(111). Це ілюструє рис. III.9.б, де зміщені подібним чином ад-атоми окреслено невеликами штриховими колами. Внаслідок такого зсуву кожна комірка c(2×8) в якій було зсунуто адатом перетворюється на групу з двох комірок 2×2 (їх окреслено штриховою лінією) та одну комірку c(2×4), останню окреслено суцільною лінією. На відміну від лінійного дефекту на рис. III.9.а, в даному випадку домени c(2×8) по різні сторони від лінії дефекту є трансляційно узгодженими. Як можна уявити собі можливий сценарій утворення такого дефекту? Звичайно, що корельований зсув цілого ряду ад-атомів (довжиною в ширину тераси) є надзвичайно малоімовірним процесом. Альтернативно, ад-атоми можуть зсуватись один за одним, за умови, що початково існує хоча б одна вакансія для первинного стрибка першого ад-атома на лінії майбутнього дефекту. Такі послідовні стрибки демонструє серія СТМ зображень одержаних на атомарно гладкій терасі Ge(111)-c(2×8) із кластером вакансій посеред неї (рис. III.10).

Одразу слід зауважити, що зображення III.10а-е не були одержані у алфавітній послідовності, а натомість були вибрані із великого масиву СТМ зображень одержаних на одній і тій самій ділянці, з метою ілюстрації процесу дифузії (стрибків) ад-атому Ge та утворення лінійного ланцюжка 2×2-2×2-c(2×4). Дані спостереження повністю узгоджуються із результатами роботи [246], де за допомогою СТМ було зафіксовано стрибки ад-атомів на Ge(111)-c(2×8) при кімнатній температурі із характерним часом порядку десятків секунд. Ці автори не

визначали енергію активації поверхневої дифузії, також методика їхнього експерименту було аналогічною до рис. III.10, тобто полягала в багатократному повторному скануванні однієї й тієї самої ділянки зразку вістрям СТМу та пізнішому порівняльному аналізі одержаних зображень. Таким чином, не можна

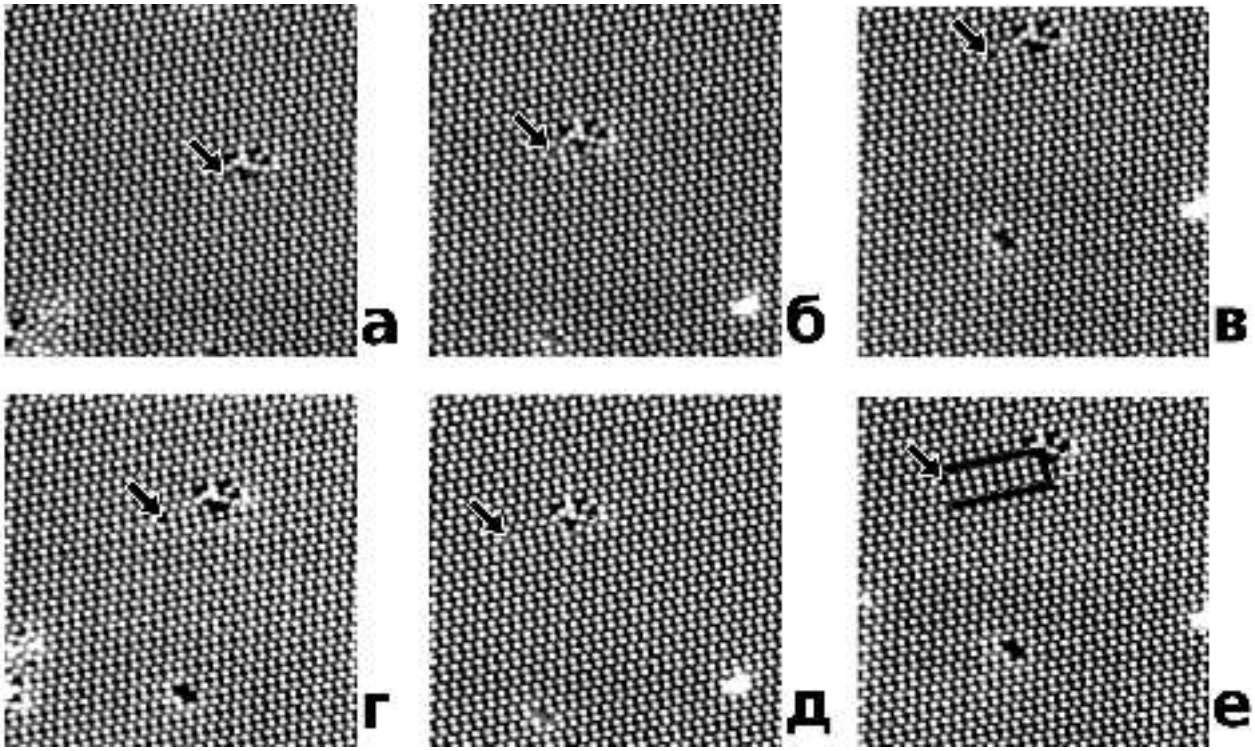

Рис. III.10. СТМ зображення у вільних та зайнятих станах атомарно гладкої тераси Ge(111)-c(2×8) із лінійним дефектом у вигляді ланцюжка 2×2-2×2-c(2×4) в процесі його утворення. Усі зображення мають розмір 25 × 25 нм, та містять одну й ту саму ділянку поверхні, проте із певними зсувами внаслідок термодрейфу. Тунельний струм 0.3 нА. Тунельна напруга на зразку: а) +1.5, б) +1.5, в) +1.7, г) +2, д) +1.8, е) +1.8 В. На кожному зображенні чорною стрілкою вказано миттєве положення вакансії на яку буде здійснено наступний стрибок ад-атома. На зображенні (е) чорною лінією окреслено область комірок c(2×4).

виключати, що в дійсності енергія активації є зависокою для поверхневої дифузії адатомів при 300 ºК, проте в СТМ експерименті стрибки адатомів все одно спостерігаються при кімнатній температурі внаслідок взаємодії із вістрям-зондом.

На рис. III.10а чорною стрілкою позначено вакансію на яку може перестрибнути ад-атом з домену с(2×8). На рис. III.5б такий стрибок вже відбувся, отже вакансія перемістилася вліво на попереднє місце дислокації ад-атома який здійснював стрибок - також відмічено чорною стрілкою. Довжина зсуву вакансії при однократному стрибку ад-атома дорівнює 0.8 нм, тобто двом планарним періодам нереконструйованої Ge(111). Процес переміщення вакансії розвивається далі на рис. III.10в-е, на яких усі подальші положення вакансії промакровано чорними стрілками. В кінці даної серії зображень (рис. III.10е) вакансія віддалена на вісім стрибків від свого початкового положення (рис. III.10а), також сформована група комірок с(2×4) які окреслено чорною суцільною лінією. Ці комірки є складовою лінійного дефекту у вигляді ланцюжка 2×2-2×2-с(2×4), причому довжина останнього може бути довільною в межах конкретної тераси, оскільки ад-атоми (вакансія) можуть здійснювати дифузійні стрибки як вправо (вліво) так і вліво (вправо), що безпосередньо спостерігалось в даній роботі. В цьому полягає важлива відмінність між цим лінійним дефектом, який зображено на рис. III.9б та рис. III.10 та ланцюжком 2×2, що зображений на рис. III.8. та рис. III9а. Зрозуміло, що довжина останнього є завжди фіксованою точками його перетину з межами тераси або доменними границями.

III.2.4. Ge(111)-2×2 та кутові ями

Спотворення ідеальної періодичності Ge(111)-с(2×8), що обговорювалось у попередньому підрозділі, базувалось на лінійному (1D, одновимірному) впорядкуванні комірок альтернативної реконструкції поверхні типу 2×2 та (або) с(2×4). Нові структури можуть бути також отримані на стиках трансляційно неузгоджених доменів 2×2, що часто трапляється на реальній поверхні через достатньо малий розмір та відповідно велику кількість останніх. Це яскраво ілюструє рис. III.11, де велику кількість малих доменів 2×2 зконцентровано на невеликій ділянці зразка. Такі ділянки завжди існують навіть на поверхнях зразків Ge(111)-с(2×8) найвищої кристалічної якості. Однією із можливих варіантів

геометрії доменів на подібних ділянках є симетричне розташування шести доменів 2×2 навколо однієї точки (центру). На рис. III.11а таку комбінацію виділено чорно-білою штриховою лінією в правій частині СТМ зображення. Даний дефект виглядає дуже схожим на таку регулярну особливість аналогічної до Ge(111) поверхні

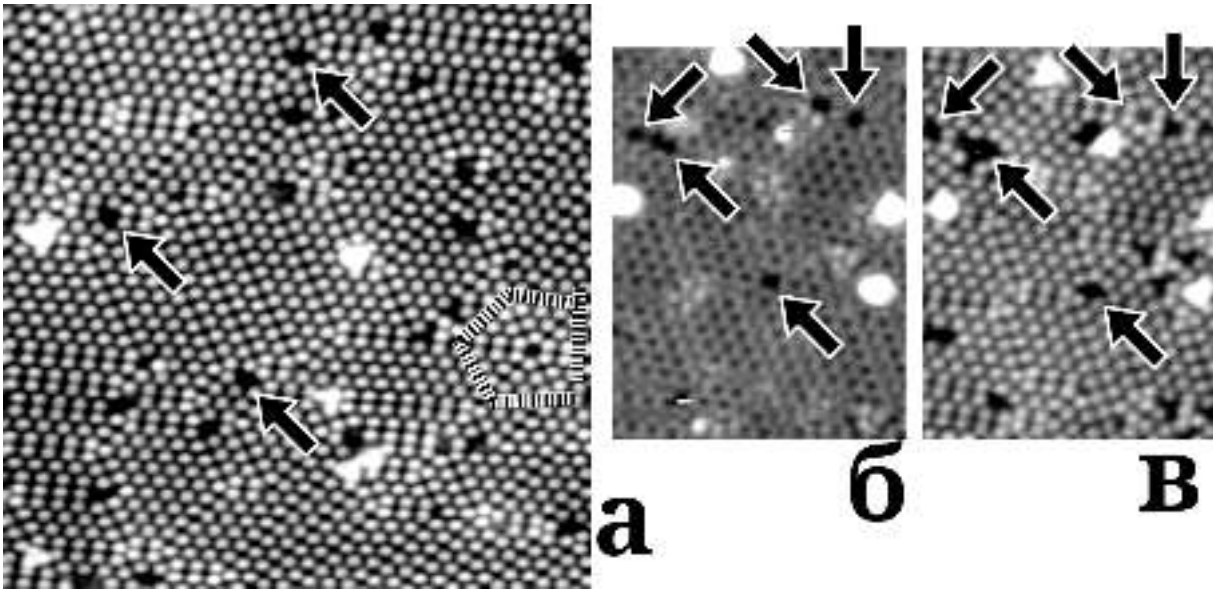

Рис. III.11. СТМ зображення реконструйованої поверхні Ge(111) з великою кількістю неузгоджених доменів та дефектів. (а) розмір 25 × 25 нм, тунельний струм 0.3 нА, тунельна напруга на зразку +1.5 В. Чорно-біла штрихова лінія окреслює симетричну кутову яму, чорними стрілками відзначено несиметричні кутові ями. Зображення (б-в) містять одну й ту саму ділянку поверхні розміром 12.5 × 16.6 нм, тунельний струм 0.3 нА, тунельна напруга на зразку: б) -2.5 та в) +2.5 В. Чорними стрілками позначено різноманітні кутові ями, що є присутніми на обох зображеннях.

Si(111)-(7×7) як кутова яма. Його цікавою особливістю є те, що він має більш високу симетрію (C6) аніж ідеально періодична структура поверхні германію.

Відома специфіка кутових ям реконструкції Si(111)-(7×7) є відсутність у них як ад-атомів так і рест-атомів. Підтвердження цього факту для аналогічних структур на Ge(111) вимагає одержання СТМ зображень як у вільних так і зайнятих станах. У зв’язку із цим було одержано два зображення однієї й тієї самої ділянки

поверхні, що містила кутові ями різноманітної геометрії, при протилежних напругах на зразку: (рис. III.11.б) -2.5 В; (рис. III.11.в) +2.5 В. Порівнюючи ці два зображення можна помітити, що не кожна яма на зображенні у вільних станах виглядає таким же чином у зайнятих станах. Ями, що виглядають як такі на обох зображеннях, позначено чорними стрілками, включаючи симетричну кутову яму оточену 6-ма ад-атомами у верхній правій частині досліджуваної ділянки поверхні. Абсолютне значення тунельної напруги у випадках зображених на рис. III.11б-в є близьким до максимально можливого значення за якого зберігалась стабільність тунельного проміжку між вістрям та зразком. Це було необхідно для залучення по можливості найширшого спектру електронних станів зразка в процес формування зображення і таким чином гарантування того, що в ямах відмічених чорними стрілками дійсно відсутні ад-атоми, рест-атоми або будь-які інші у відповідному діапазоні висот, електронні стани яких могли б сформувати зображення в цих областях.

Вище наведені експериметальні дані стали основою для пропонованої атомарної моделі ідеально симетричної кутової ями на реконструйованій поверхні Ge(111), в прямій аналогії до таких самих об’єктів на Si(111)-(7×7). Цю модель зображено на рис. III.12, де зображено шість доменів 2×2, ад-атоми яких пронумеровано відповідним чином. Прив’язку положень ад-атомів цієї моделі до нижнього атомного шару було здійснено виходячи з аналізу атомної геометрії рис. III.11а, зокрема в області окресленій чорно-білою штриховою лінією. Всі шість доменів обрано однакового розміру, проте на реальній поверхні їхній розмір може незалежно варіюватися, іншими словами надструктура 2×2 може бути протрансльованою ближче або далі від центру кутової ями незалежним чином в кожному з шести доменів. Зокрема, є можливим мінімалістичний випадок, коли кожен з шести доменів складається лише з одного ад-атома (найближчого до центру ями, ці ад-атоми на рис. III.12 окреслюються тонкою штриховою лінією). Власне ці ад-атоми (шість у випадку ідеально симетричної кутової ями) формують кільце, всередині якого усі рест-атоми відсутні. За цією ж логікою, всередині кутової ями немає також і backbond-атомів, що за відсутності ад-атомів ставали б рест-атомами.

Отже, всередині кільця ад-атомів, які формують периферію кутової ями, залишається лише один атом другого шару (позначено маленькою точкою) точно по центру ями.

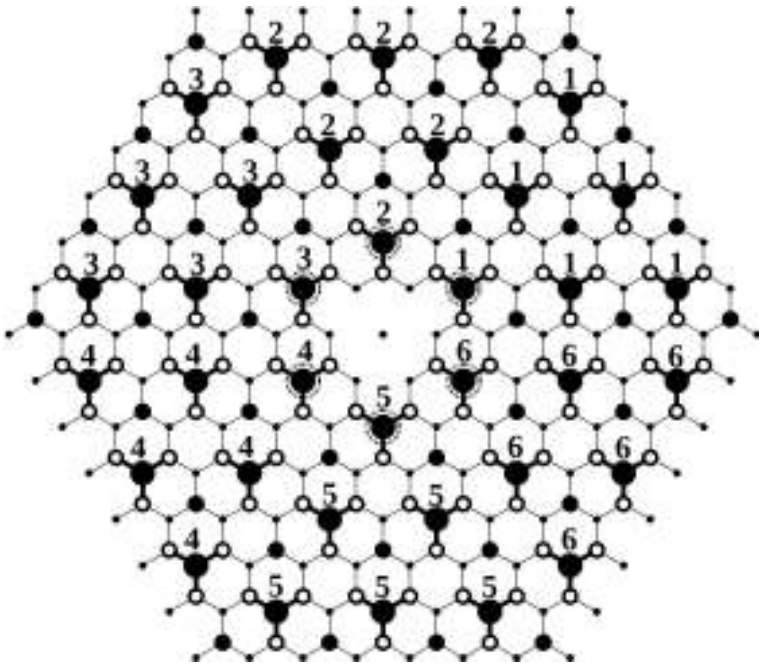

Рис. III.12. Вигляд зверху атомної моделі симетричної кутової ями в точці збігу шести доменів надструктури 2×2 реконструйованої поверхні Ge(111). Позначення атомів Ge є ідентичним до рис. III.7. Нумерація адатомів відображає їхню приналежність до відповідного домену 2×2 який бере участь у побудові кутової ями.

Існують суттєві відмінності між структурою на рис. III.12 та загальноприйнятою атомарною будовою кутової ями на реконструйованій поверхні Si(111)-(7×7). Остання характеризується обертальною симетрією C3 внаслідок так званого дефекту упаковки, що є нижче за обертальну симетрію C6 для атомної моделі запропонованої в цьому підрозділі. Також, кутова яма на Ge(111) є більш мілкою аніж на Si(111): центральний атом германію у ямі розташовано на три атомні шари нижче за рівень ад-атомів (чотири атомні шари у випадку кремнію). Ця відмінність спричинена присутністю додаткового атомного шару димерів атомів Si паралельних поверхні в структурі реконструкції Si(111)-(7×7). В той же час, модель

на рис. III.12 не є остаточною, натомість це лише пропозиція найбільш імовірної структури побудованої за примітивним принципом видалення усіх ад-атомів та рест-атомів з області що обмежується периферією ями видимою на СТМ зображеннях у вільних станах. При цьому, атом третього шару в центрі кутової ями має лише один насичений зв'язок (напрямлений перпендикулярно площині поверхні) із атомом четвертого шару. В такій ситуації центральний атом матиме три обірвані зв'язки, що, безумовно, не можна вважати енергетично вигідним. Отже, слід також розглядати й інші можливі моделі в яких атом третього шару в центрі ями відсутній, а із вакуумом контактують атоми четвертого шару. Остаточна атомна модель кутової ями на Ge(111) мусить бути підтвердженою майбутніми *ab-initio* розрахунками оптимізованої кристалічної та електронної структури та порівняння результатів розрахунку із експериментальними даними СТМ та інших методик.

III.2.5. Групові вакансії ад-атомів та рест-атомів на Ge(111)

Результати СТМ досліджень представлені у попередніх підрозділах свідчать про широку номенклатуру нанорозмірних об'єктів на реконструйованій поверхні Ge(111), що за своєю природою є подібними до кутових ям регулярної поверхні Si(111)-(7×7). Ідеально симетрична кутова яма, що виглядає ідентично до свого кремнієвого аналогу, виходячи з геометрії розташування ад-атомів, є лише одним з можливих варіацій таких об'єктів. Інші варіанти цього розташування типово мають більшу площу оточену ад-атомами в кількості більше 6, а також, характеризуються нижчою симетрією, причому вони можуть виникати в точках збігу доменів різних надструктур - не тільки 2×2 але також і можливо c(2×8) та/або c(2×4). На рис. III.11 можна помітити значну кількість таких об'єктів, вони створюють візуальне враження отворів в шарі ад-атомів, деякі з них відмічені стрілками. На рис. III.12 запропоновано модель лише одної кутової ями найвищої симетрії, проте очевидно, що ями нижчої симетрії можуть бути легко змодельовані за аналогічним принципом. А саме, необхідно видалити зі структури реконструйованої поверхні усі атоми, що належать до шарів ад-атомів, рест-атомів та "backbond"-атомів всередині замкненої

ламаної лінії, що з'єднує найближчі до центру ями ад-атоми, які наявні на СТМ зображенні. Термінологічно найкращим та універсальним позначенням усіх таких об'єктів є групова вакансія рест- та ад-атомів. Її основною властивістю є контакт із вакуумом атомів одного або двох шарів, глибших за ад- та рест-атоми оточуючих вакансію ділянок поверхні.

Аналогічно до кутових ям на Si(111)-(7×7), у випадку групових вакансій рест- та ад-атомів на реконструйованій поверхні Ge(111) їхня геометрія не дозволяє одержувати зображення атомів усередині вакансії за допомогою СТМ внаслідок скінченної аспектності (геометричного форм-фактора) зонду. Тим не менш, на поверхні Si(111)-(7×7) зображення глибоких атомів Si в центрі кутових ям все таки були отримані, але тільки із використанням особливих (із атомом Bi на вершині) модифікованих вольфрамових вістер [36]. Можливо, що майбутнє застосування таких чи подібних СТМ зондів також дозволить одержати зображення атомів всередині групових вакансій рест- та ад-атомів на Ge(111). Це могло б полегшити остаточне з'ясування кристалічної структури вищеописаних дефектів.

Враховуючи домінуюче розповсюдження поверхневої фази c(2×8) на поверхні Ge(111), виникає питання: де слід вести пошук доменів 2×2 а також групових вакансій рест- та ад-атомів на зразку? Достатньо очевидною відповіддю є природні межі доменів, такі як сходинки між сусідними терасами або лінії розмежування між просторово неузгодженими доменами c(2×8). Останнє продемонстровано на рис. III.13, де при різних тунельних напругах одержано СТМ зображення однієї й тієї ж ділянки зразка з двома доменами c(2×8), що простягаються назустріч один одному з нижнього правого та верхнього лівого кутів прямокутної ділянки. Обидва домени не є зшитими по якійсь чітко визначеній лінії, натомість, по діагоналі зображеної ділянки розташовано певну область безпорядку в якій очікувано знаходяться групові вакансії рест- та ад-атомів (три з них окреслено білими колами на кожному зображенні). Відмінності між зображеннями на рис. III.13.а-е виникають внаслідок особливостей просторового розподілу локальної густини електронних станів на ад-атомах та рест-атомах. У вільних станах (рис. III.13а-в) зображення формують лише

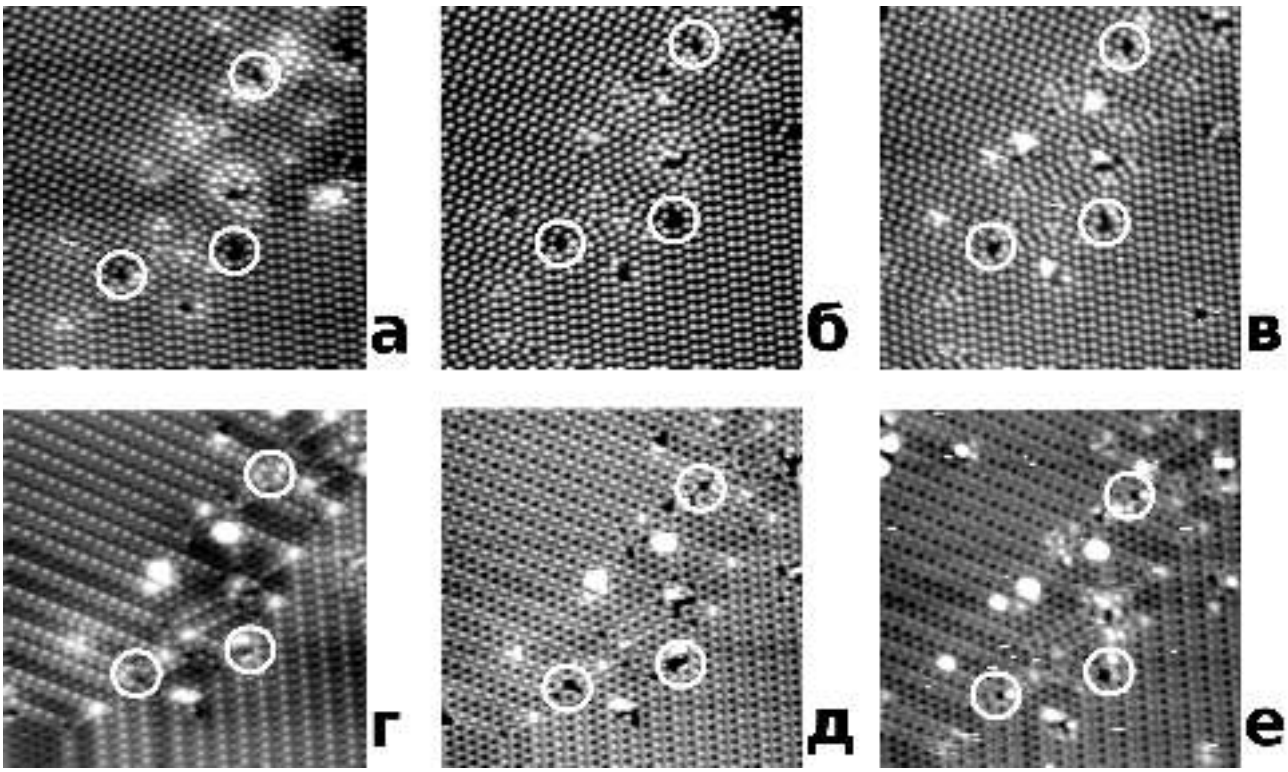

Рис. III.13. СТМ зображення ділянки поверхні Ge(111), що містить два домени c(2×8) різної орієнтації. Усі зображення мають розмір 25 × 25 нм, та містять одну й ту саму ділянку поверхні, проте із певними зсувами внаслідок термодрейфу. Тунельний струм 0.3 нА. Тунельна напруга на зразку: а) +1, б) +1.5, в) +2.5, г) -1, д) -1.5, е) -2.5 В. Білими колами позначено одні й ті самі групові вакансії рест- та ад-атомів, що присутні на всіх зображеннях.

ад-атоми, причому всі вони характеризуються однаковою яскравістю на бездефектних ділянках c(2×8). В зайнятих станах у формуванні зображення беруть участь як ад-атоми так і рест-атоми (рис. III.13г-е). В області регулярної надструктури c(2×8) вони мають приблизну однакову яскравість при високій негативній напрузі на зразку (-2.5 В; рис. III.13.е), в той час як при низькій напрузі (-1 В; рис. III.13г) на зображенні домінує асиметрія нееквівалентних рест-атомів суперкомірки c(2×8). На всіх зображеннях рис. III.13 ад-атоми та рест-атоми що знаходяться у дефектній зоні мають яскравість відмінну від тої, що спостерігається на регулярних ділянках c(2×8). Більше того, ці відмінності є функцією прикладеної напруги, тобто має місце вельми складний перерозподіл локальної густини

електронних станів між ад-атомами та рест-атомами в частково розупорядкованих областях поверхні германію у порівнянні із грунтовно дослідженим в літературі локальним розподілом густини станів на впорядкованій поверхні Ge(111)-c(2×8) [247].

Різні секції рис. III.13 демонструють також зміни зовнішнього вигляду групових вакансій рест- та ад-атомів на СТМ зображеннях в залежності від прикладеної тунельної напруги. У вільних станах (рис. III.13а-в) ці групові вакансії виглядають однаково внаслідок “невидимості” рест-атомів, проте у зайнятих станах (рис. III.13г-е), коли рест-атоми проявляються на зображенні, причому різною мірою в залежності від тунельної напруги, форма вакансій змінюється суттєво. Таким чином, власне сама яма, як об’єкт схожої природи з кутовою ямою на поверхні Si(111)-(7×7), може бути достатньо малою, тобто її справжній розмір та форма відповідають візуально найменшому периметру з одержаних при різних тунельних напругах. Цей принцип є, однак, незастосовним при достатньо низьких негативних напругах на зразку (рис. III.13г), коли надзвичайно сильний контраст між різними групами нееквівалентних ад-атомів та рест-атомів нівелює власне топографію поверхні.

III.2.6. Заключне обговорення

Результати експериментальних досліджень, представлені в даному підрозділі, свідчать про формування особливих типів заглиблень в процесі реконструкції поверхні Ge(111) на кшталт кутових ям, притаманих реконструйованій поверхні Si(111)-7×7. Аналогічно як і для Si(001)-c(8×8), описаної у попередньому підрозділі, також і в нинішньому випадку можна очікувати, що наявність в цих заглибленнях обірваних зв’язків в комбінації з їхньою специфічною геометрією призведе до появи нових хімічних або адсорбційних властивостей, зокрема селективності щодо певних молекул або металічних кластерів. В той же час, суттєва відмінність наноструктурованої поверхні Ge(111) від аналогічних станів Si(001) та Si(111) полягає в тому, що у випадку Si(001)-c(8×8) маємо високорегулярний масив

заглиблень у вигляді глибоких інтервалів в структурі реконструкції, а у випадку Si(111)-7×7 – у вигляді кутових ям. У випадку Ge(111) маємо лише поодинокі нерегулярні групові вакансії рест- та ад-атомів, в той час як більша частина поверхні залишається у атомарно гладенькому стані. Отже, для одержання принципово нових адсорбційних якостей на всій або переважній частині поверхні Ge(111) необхідний пошук нових рецептів приготування таких зразків у надвисокому вакуумі, що може стати предметом подальших досліджень. Напрямок цього пошуку є очевидним – необхідно досягти розупорядкованого (точніше із повною відсутністю дальнього порядку) [248] проте атомарно чистого та реконструйованого, тобто фактично метастабільного стану поверхні в повній аналогії до Si(001)-c(8×8) та Si(001)-c(4×4).

Відомо, що в роботах [249,250] було одержано реконструкції 5×5 та 7×7, що містили велику кількість симетричних кутових ям, проте не на монокристалі Ge(111), а на поверхні гетероепітаксійної германіїєвої плівки, що наносилась на підкладинку Si(111)-7×7. Очевидно, що в такому випадку рушійною силою зміни основного стану реконструйованої поверхні германію є механічні напруження, що діють на плівку з боку підкладинки внаслідок неспівпадання параметрів гратки. Як відомо, стабілізація наноструктурованих реконструкцій Si(001)-c(8×8) та Si(001)-(2×n) є наслідком механічних напружень, що вносяться у приповерхневий шар монокристалічного кремнієвого зразка домішками міді та нікелю відповідно. Отже, можна очікувати, що певні домішки також стабілізуватимуть і реконструкцію 2×2 на більшій частині поверхні Ge(111). Це призведе до появи численних групових вакансій рест- та ад-атомів, тобто до наноструктурованої поверхні Ge(111) із новими якостями, які не притамані ідеально реконструйованій Ge(111)-c(2×8). Інші стратегії наноструктуризації Ge(111) у реконструйованому стані можуть задіювати будь-які розупорядковуючі поверхню фактори - наприклад бомбардування електронами або іонами, швидке охолодження після прогріву (в англомовній літературі т. зв. quenching) тощо. Оскільки наявність локалізованих дефектів, як було показано в підрозділі III.2.3, також може ініціювати утворення протяжних

одновимірних лінійних дефектів, то й такий вид наноструктуризації може бути предметом перспективних досліджень в майбутньому. З усього цього можна очікувати одержання нанотемплатної функціональності поверхні Ge(111) для створення нанорозмірних (1- та 2-вимірних) масивів молекулярних або металічних квантових точок.

Висновки до розділу III

1. На основі СТМ даних високої роздільної здатності, що підтверджують утворення наноструктурованої реконструйованої поверхні Si(001)-c(8×8) внаслідок внесення слідових кількостей міді, запропоновано нову атомарну модель цієї реконструкції, в якій суперкомірка складається виключно з атомів кремнію.

2. За допомогою СТМ методики одержано топографічні зображення та інфомацію про просторовий розподіл локальної густини електронних станів нових типів дефектів поверхні Ge(111)-c(2×8): одновимірних лінійних ланцюжків комірок 2×2 та c(2×4); локалізованих групових вакансій рест- та ад-атомів, в т.ч. симетричних “кутових ям”; запропоновано нові атомарні моделі дефектів, що спостерігалися.

Розділ IV

Наноструктуровані плівки Bi на підкладинці Ge(111)

Метою даного розділу було детальне дослідження росту плівки вісмуту на підкладинці Ge(111)-c(2×8) при ~300 ºK в умовах надвисокого вакууму методом СТМ, представлене автором в роботах [251-253]. Вибір цієї методики (зпроміж таких інших як: електронна спектроскопія, дифракція повільних та/або високоенергетичних електронів або X-променів) був спричинений необхідністю вивчення вісмутових наноструктур різної розмірності, та пошуку умов їхнього виникнення завдяки реалізації того чи іншого режиму росту плівки. Діапазон товщин плівки було обрано від ~ 0.01 МШ (як мінімально можливого в технічній реалізації, див. нижче опис експерименту) до 15 МШ, що охоплює всі принципово різні етапи росту – за аналогією зі споріденою системою Bi/Si(111). Також було вирішено дослідити зміни, що спричиняються прогрівом цієї системи до температур гарантовано нижчих за температуру десорбції Bi з Ge(111). Це дало б можливість загострити увагу саме на тих аспектах росту плівки, що спричиняються виключно дифузією атомів адсорбату на підкладинці, та дослідити результуючі зміни параметрів наноструктуризації. Принцип вибору температури є суттєво відмінним від попередніх досліджень інших авторів, де приготування зразка включало, як правило, десорбцію надлишкового (по відношенню до заданої поверхневої фази адсорбату) вісмуту, або ж реалізацію стану рівноваги між нав'язаним ззовні потоком напорошуваних атомів Bi на поверхню та десорбційним потоком з поверхні, інтенсивність якого визначалася температурою підкладинки. Виходячи з цього, в даній роботі було поставлено за мету порівняльне дослідження плівок Bi/Ge(111) до та після прогріву при 450 ºK, як середнього значення між температурою підкладинки під час первинного росту плівки (~300 ºK), та найнижчою температурою приготування рівноважної фази адсорбату (~600 ºK). Іще одним завданням цієї частини роботи було детальне вивчення субмоношарових покриттів

вісмутом поверхні Ge(111)-c(2×8) після прогріву до 450 ºК на предмет модифікації атомарної структури реконструйованої підкладинки. Така постановка включає в себе остаточне з'ясування наступних питань: 1) Чи можуть атоми Bi заміщувати собою атоми Ge у найвищому атомному шарі поверхні зразка? 2) Чи може присутність Bi стимулювати модифікацію реконструкції c(2×8)? - утворення локальних доменів (в т.ч. 2×2), різноманітних міждоменних границь, і таким чином призводити до наноструктуризації Ge(111). Останній пункт є логічним продовженням постановки задачі попереднього підрозділу, де зазначалося, що на Ge(111), достатньо лише невеликого збурення кристалічного порядку для локальної стабілізації надструктури 2×2 замість базової c(2×8). Наявність субмоношарових кількостей вісмутового адсорбату як раз і може слугувати таким збуренням, результати якого можна було б спостерігати на непокритих ділянках підкладинки.

IV.1. Основні види морфології та наноструктуризація плівки в системі Bi/Ge(111)

IV.1.1. Експериментальна реалізація досліджень Bi/Ge(111)

В даному розділі одержали своє логічне продовження дослідження чистої германієвої підкладинки, які було описано в підрозділі III.2. В останньому було описано методику одержання атомарно чистої реконструйованої поверхні Ge(111)-c(2×8) у надвисокому вакуумі, що завжди слугувало відправною точкою усіх експериментів описаних нижче на системі Bi/Ge(111). Додатковою процедурою було контрольоване напорошення вісмуту на дану підкладинку з подальшим прогрівом для термічної активації поверхневої дифузії або ж без такого. При цьому основна увага приділялась ідентифікації тих режимів росту плівки та поверхневої дифузії її матеріалу, що приводили до самочинної наноструктуризації результуючого інтерфейсу метал-напівпровідник, класифікації типів одержаних наноструктур (розмірність, характерний розмір неоднорідностей) та вивченню їхніх електронних властивостей (локальна густина станів).

Після одержання атомарно чистої реконструйованої та високовпорядкованої поверхні Ge(111)-c(2×8), експеримент було продовжено безперервно в умовах надвисокого вакууму. При цьому, на підкладинку, температура якої дорівнювала кімнатній, здійснювалося напорошення вісмуту з краплі, що нагрівалася до плавлення у петлі виготовленої з вольфрамової дротини через яку пропускався електричний струм необхідної сили. Типова швидкість напорошення Bi на германієву підкладинку складала ~ 1 моношар (МШ) за хвилину. 1 МШ адсорбату відповідає густині атомів Bi, що дорівнює 7.22×10^{14} атомів на $см^2$, тобто густині атомів Ge в нереконструйованій площині Ge(111). Кількість адсорбату на підкладинці контролювалась методом електронної Оже спектроскопії (ЕОС, в англомовній літературі AES - Auger Electron Spectroscopy) після завершення процесу напорошення або спеціально відкаліброваним методом кварцевих мікроваг в реальному часі в процесі напорошення. Оже спектри було одержано при опроміненні поверхні зразка первинними електронами з енергією 3 кеВ (нормальне падіння). Реєстрація спектрів здійснювалася за допомогою енерго-аналізатора загально відомого типу “циліндричне дзеркало” в комбінації із вторинно-електронним помножувачем в режимі EdN/dE, що є режимом першої похідної для даного типу енерго-аналізатора. Диференціювання здійснювалося в аналоговому режимі, шляхом високочастотної (~10 кГц) модуляції напруги (амплітуда ~3 В) між циліндрами аналізатора та детектування синфазної компоненти на виході помножувача.

Дослідження одержаної вісмутової плівки здійснювалось як безпосередньо після напорошення так і після додаткового прогріву при 450 ºК. В останньому випадку зразок нагрівався під дією випромінювання розжареної прямонакальної вольфрамової спіралі, розташованої з його тильної (протилежною до тої на яку здійснювалось напорошення) сторони. Перед дослідженням поверхні за допомогою СТМ у надвисокому вакуумі, зразок витримувався доти, доки його температура не наближалась до кімнатної (~ 300 ºК). При цьому, режими роботи СТМ та методологія постановки відповідних експериментів були ідентичними до описаних

у розділі III.

В деяких випадках, топографія поверхні досліджувалась методом атомно-силової мікроскопії (АСМ). Ці вимірювання здійснювались у безконтактному режимі та в умовах повітряного середовища, після вилучення зразків із надвисоковакуумної камери. Опис основних принципів роботи АСМ у повітряному середовищі в амплітудно модульованому режимі було дано автором в роботі [232]. Коротко можна зазначити, що в якості зонда використовувались кремнієві кантілевери виготовлені серійно за інтегральною технологію разом із вістрям у вигляді конуса із радіусом заокруглення вершини рівним 10 нм. Ця величина власне і обмежувала граничну роздільну здатність АСМу у площині зразка. Кантілевери здійснювали вимушені коливання на власній резонансні частоті (порядку 100 – 200 кГц), амплітуда яких зменшувалась внаслідок взаємодії вістря з поверхнею (сила Ван-дер-Ваальса). Вплив цієї сили на амплітуду відображав міру наближення вістря до поверхні, що й використовувалось для визначення її топографії.

IV.1.2. Ріст плівки Bi до 15 МШ на Ge(111)-c(2×8) при 300 ºК

Вивчення росту плівки та її можливої спонтанної наностурктуризації природньо починати із найпростішого випадку нанесення адсорбату на підкладинку при кімнатній температурі. Нижче представлено результати саме таких експериментів. На рис. IV.1 подано СТМ зображення початкових стадій росту Bi на Ge(111)-c(2×8), а саме в діапазоні кількостей адсорбату від нуля до 3.25 МШ. Усі зображення мають розмір 125 × 125 нм, що є грубим масштабом, який не дозволяє розрізнити атомарні деталі топографії, проте дає уявлення про загальні особливості вирощуваної плівки. В даному масштабі, чиста підкладинка (до нанесення адсорбату) виглядає як набір атомарно гладеньких терас розділених моноатомними сходинками, що чітко засвідчує рис. IV.1а та відповідний йому поперечний переріз (висота-відстань) уздовж білої штрихової лінії (поверхнева кристалічна структура на терасі показана із атомною роздільною здатністю на вставці розміром 6 × 6 нм).

Висота моноатомної сходинки дорівнює 0.33 нм, що є періодичністю розташування біатомних шарів уздвож напрямку [111] германієвого монокристалу (кристалічна структура типу алмазу). Також, з метою полегшення візуального порівняння, усі зображення на рис. IV.1 подано в ідентичній шкалі сірого висота-яскравість. При цьому максимальний перепад висот між повністю білим та повністю чорним кольорами складав 2.7 нм.

На рис. IV.1б-г при номінальних товщинах плівки рівних: 0.25 (б), 0.62 (в) та 1.25 (г) МШ спостерігається однорідне покриття германієвих терас вісмутовим адсорбатом. Таким чином, на підкладинці відбувається формування змочувального шару. Починаючи з покриття 2 МШ (рис. IV.1д) морфологія поверхні якісно змінюється, зокрема, на фоні змочувального шару можна чітко розрізнити тривимірні (3D) зародки висотою до 1 нм. В процесі подальшого росту ці зародки еволюціонують до чітко окреслених нанокристалів з латеральними розмірами до 10 нм (рис. IV.1е, 3.25 МШ).

На даному етапі можна зробити логічне припущення, що ріст плівки відбувається в режимі Странскі-Крастанова, проте воно мусить бути і буде перевірено в подальшому, також і в атомному масштабі. Після появи 3D зародків відбувається їхній ріст в площині поверхні, про що свідчить їхня приблизно однакова максимальна висота на рис. IV.1д-е (~ 1 нм поверх змочувального шару). Розмір 3D острівців у площині поверхні збільшується, а відстань між сусідніми острівцями зменшується, в той же час текстура поверхні в проміжках між острівцями не змінюється.

Еволюцію морфології поверхні на рис. IV.1 може бути класифіковано як спонтанну (самочинну) наноструктуризацію плівки в процесі її росту на атомарно гладкій підкладинці, іншими словами – самоорганізація вісмутових нанокристалів. Дійсно, характерні розміри неоднорідностей, що спостерігаються на рис. IV.1е складають декілька (до десяти) нм. Така наноструктурована поверхня з’являється

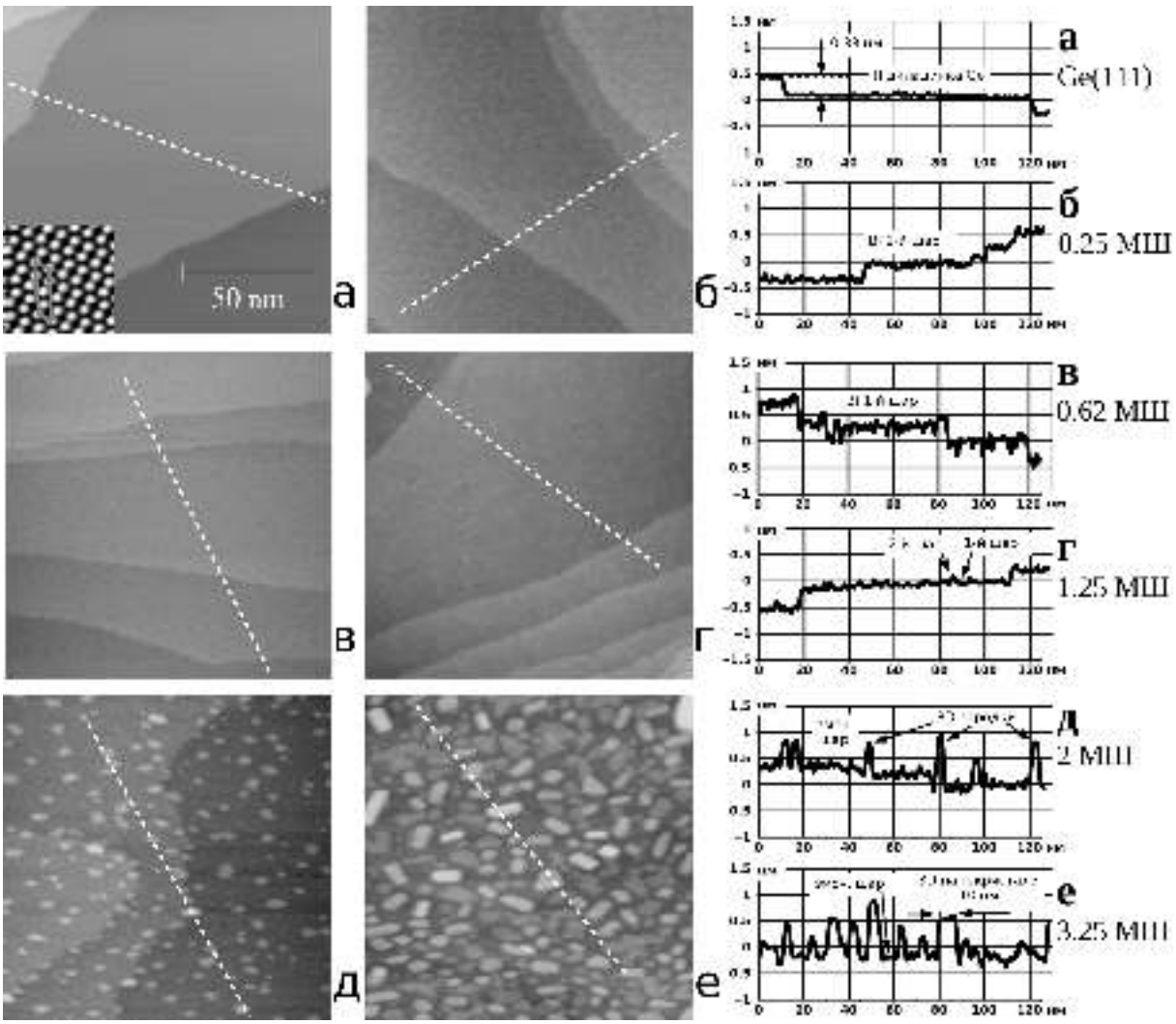

Рис. IV.1. СТМ зображення поверхні розміром 125 × 125 нм початкових стадій росту Bi на Ge(111)-c(2×8). Зображення одержано в режимі сталого струму, рівного 0.3 нА. Тунельна напруга на зразку: а) +1, б) +2.5, в) -2, г) -2, д) +1, е) +2 В. Шкала сірого є ідентичною для всіх зображень та відповідає перепаду висоти 2.7 нм від білого до чорного. Праворуч подано поперечні перерізи висота-відстань уздовж білих штрихових ліній на відповідних зображеннях, також біля перерізів зазначено наявну на поверхні кількість Bi у кожному випадку.

за відсутності будь-яких просторово структурованих факторів, адже потік адсорбату на поверхню є просторово однорідним. Нанорозмірні неоднорідності на поверхні з’являються внаслідок складного збігу низки термодинамічних параметрів (поверхневі та інтерфейсні енергії, дифузійні бар’єри та середня термічна енергія атомів адсорбату).

На СТМ зображеннях з яких зкомпоновано рис. IV.2, спостерігається якісно інший етап росту вісмутової плівки на германієвій підкладинці, що реалізується в діапазоні номінальних товщин плівки від 3 до 15 МШ. На відміну від початкового етапу, що бере свій початок від атомарно гладкої підкладинки на рис. IV.1а, наступний етап починається з наноструктурованого стану на рис. IV.2а, що відповідає покриттю 3.5 МШ. На цьому СТМ зображенні спостерігаємо

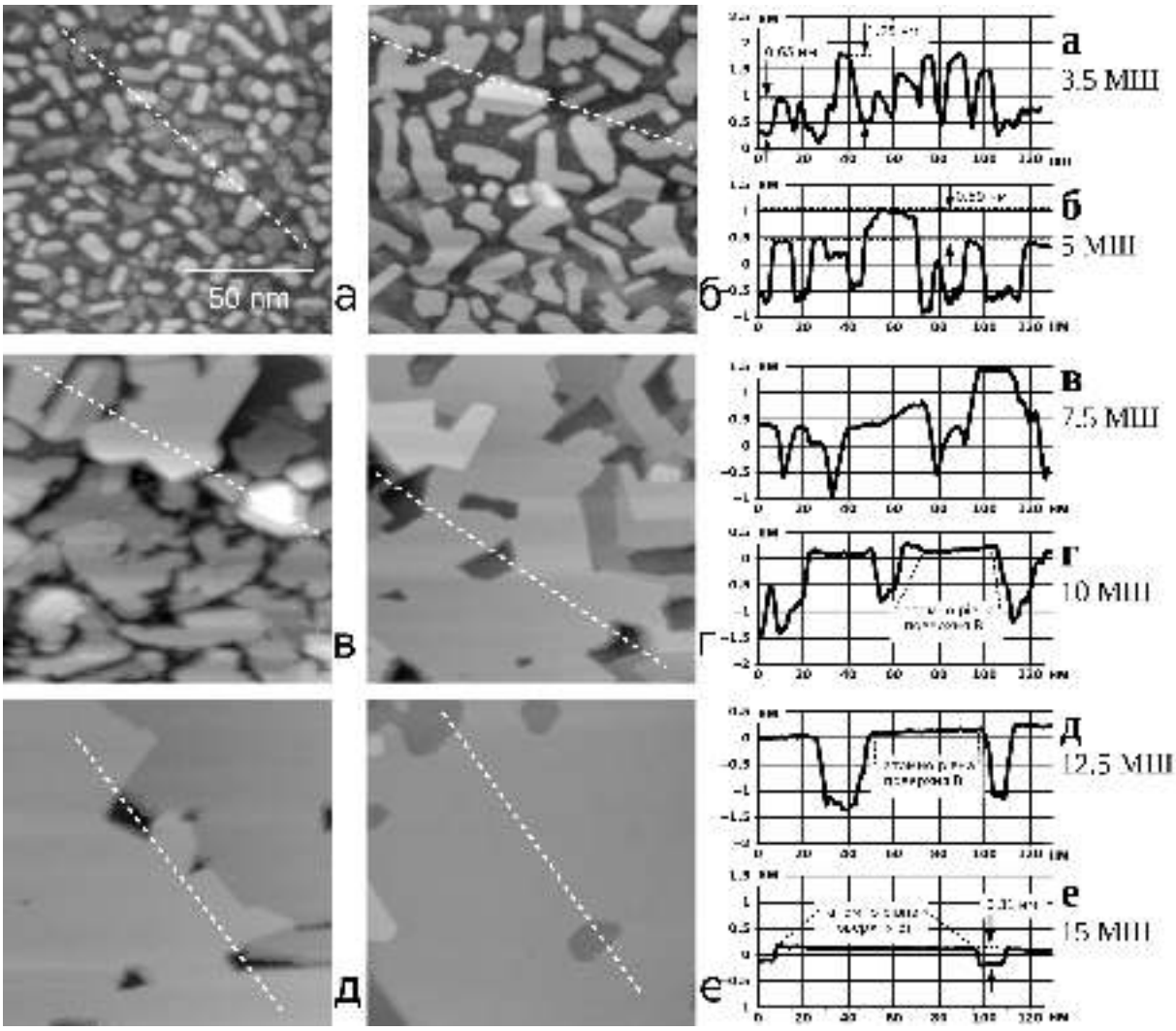

Рис. IV.2. СТМ зображення поверхні розміром 125 × 125 нм подальших стадій росту Bi на Ge(111)-c(2×8). Зображення одержано в режимі сталого струму, рівного 0.3 нА. Тунельна напруга на зразку: а) +2, б) -1, в) -0.5, г) +0.1, д) +0.1, е) -2 В. Шкала сірого є ідентичною до рис. IV.1. Праворуч подано поперечні перерізи висота-відстань уздовж білих штрихових ліній на відповідних зображеннях, також біля перерізів зазначено наявну на поверхність кількість Bi у кожному випадку.

нанокристали вісмуту на фоні змочувального шару, який у свою чергу складається із надмалих (~ 1 нм) кластерів адсорбату. Варто відмітити, що висоти верхніх фасеток нанокристалів по відношенню до поверхні змочувального шару виявляють фіксовані значення, які є рівними 0.65 та 1.25 нм.

При подальшому збільшенні кількості матеріалу плівки на підкладинці спостерігається перехід від масиву нанокристалів Bi до неперервної плівки. Цей процес починається із суттєвого збільшення латеральних розмірів нанокристалів, що починають досягати кількох десятків нм для плівки товщиною 5 МШ на рис. IV.2б. В останньому випадку нанокристали мають достатньо довгі прямолінійні границі, що вказує на суттєве масоперенесення матеріалу плівки внаслідок злиття менших за розміром та хаотично орієнтованих нанокристалів менших розмірів, наприклад таких, які спостерігаються на рис. IV.1е та IV.2а. Згідно вимірювань на поперечному перерізі зображення на рис. IV.2б верхні фасетки різних за висотою нанокристалів відрізняються на дискретну величину рівну 0.59 нм. При 7.5 МШ (рис. IV.2в) нанокристали вже не є ізольованими об’єктами, натомість вони безпосередньо торкаються один одного, залишаючи лише невеликі клаптики поверхні де проглядає змочувальний шар. Тобто, спостерігається тенденція до трансформації масиву нанокристалів у суцільну плівку. Зокрема, вже при 10 МШ на рис. IV.2г розрізнити окремі нанокристали не є можливим.

Останньою стадією росту є згладжування поверхні плівки. Це спостерігається на рис. IV.2д (12.5 МШ) та IV.2е (15 МШ), де поступово збільшується відносна площа на якій спостерігаються атомарно гладенькі тераси. В останньому випадку на поверхні також зникають і глибокі проміжки між сусідними зернами. На рис. IV.2е поверхня складається лише з атомарно-гладеньких терас, що розділені моно-атомними сходинками висотою ~ 0.31 нм. Таким чином, рис. IV.1 та IV.2 демонструють досить цікаву еволюцію поверхні від підкладинки в атомарно-гладенькому стані до однорідно наноструктурованої плівки адсорбату і далі до атомарно-гладенької поверхні вісмуту.

Експериментальні СТМ дані на рис. IV.1 та IV.2 не дають уявлення про ріст

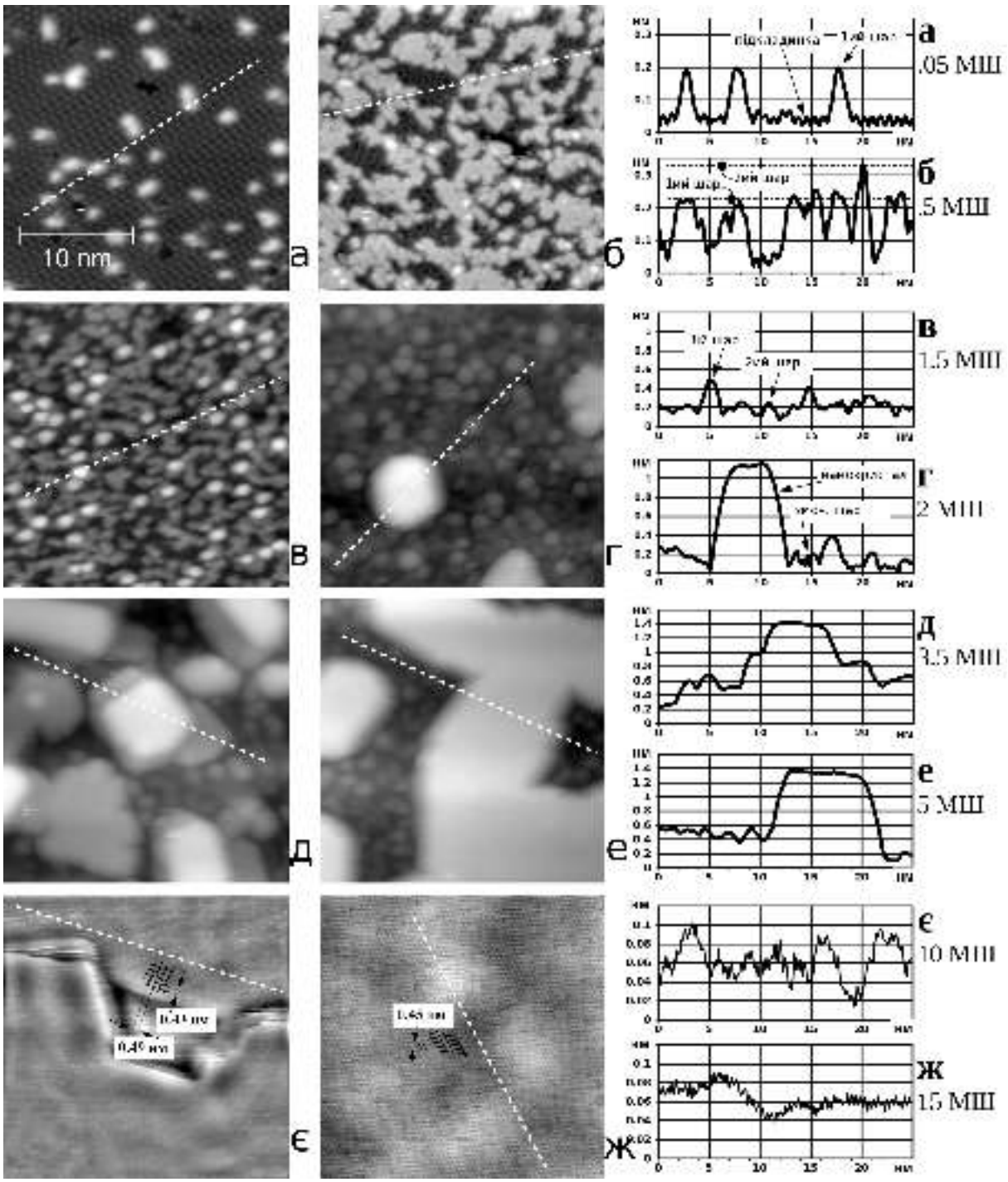

Рис. IV.3. СТМ зображення системи Bi/Ge(111)-c(2×8) розміром 25 × 25 нм. Зображення одержано в режимі сталого струму, рівного 0.3 нА. Тунельна напруга на зразку: а) +2.5, б) -2, в) -2, г) -2.5, д) +2, е) -1, є) +0.05, ж) +0.01 В. Праворуч подано поперечні перерізи висота-відстань уздовж білих штрихових ліній на відповідних зображеннях, також біля перерізів зазначено наявну на поверхні кількість Bi у кожному випадку.

плівки Bi на Ge(111)-c(2×8) при 300 К в атомному масштабі. Тому, для одержання цілісного уявлення про цей процес, на рис. IV.3 подано СТМ зображення значно меншого розміру (25 × 25 нм) одержані на різних етапах росту. На даній ілюстрації шкалу сірого було обрано індивідуально для кожного зображення з метою якомога чіткіше підкреслити особливості морфології поверхні в кожному випадку. Виходячи з цього, масштаб висоти на поперечних перерізах в правій частині рис. IV.3 також є різним через вельми відмінну шорсткість поверхні у випадках (а-ж). На СТМ зображенні IV.3а у вільних станах при покритті 0.05 МШ на фоні вже знайомої з розділу III атомної структури реконструйованої германієвої підкладинки спостерігаються окремі атоми Bi (у вигляді яскравих плям), що подекуди є згрупованими попарно. Всі атоми Bi мають однакову яскравість (отже й висоту), що відповідає першому атомному шару вісмутової плівки.

На рис. IV.3б наведено СТМ зображення у зайнятих станах при покритті 0.5 МШ, де можна спостерігати три рівня яскравості (висоти), що відповідають германієвій підкладинці, атомам Bi першого шару (яких переважна більшість) та атомам Bi другого шару (меншість). Отже, дане зображення на атомному рівні недвозначно демонструє, що в строгому розумінні, режим росту плівки є не Странскі-Крастанова (як могло здаватися дивлячись на рис. IV.1), а Вольмера-Вебера, оскільки зародження 2-го атомного шару плівки відбувається до цілковитого заповнення 1-го. Розвиваючи цю тенденцію, на рис. IV.3в (1.5 МШ) присутні чотири рівні яскравості, що відповідають германієвій підкладинці (дуже мала частка поверхні зразку) а також атомам Bi першого, другого та третього шарів. А саме, на фоні 1-го шару спостерігаються острівці 2-го шару нерегулярної форми та різних латеральних розмірів, на яких в свою чергу адсорбовано певну кількість атомів Bi 3-го шару.

Другий атомно гладенький шар так ніколи і не утворюється в процесі росту Bi на Ge(111)-c(2×8) при 300 К, про що можна зробити висновок, виходячи із СТМ зображень на рис. IV.3г-е. При покритті 2 МШ (рис. IV.3г) більша частина поверхні заповнена малими кластерами розміром не більше декількох нанометрів. В

контексті росту плівок, ці тривимірні кластери разом із атомно гладеньким 1-м шаром вісмуту можуть розглядатися як змочувальний шар. Також на рис. IV.3д (3.5 МШ) спостерігаємо нанокристали висотою до 1 нм (відраховуючи від змочувального шару). Подальше збільшення кількості вісмуту на поверхні спричиняє збільшення латеральних розмірів нанокристалів (рис. IV.3е, 3.5 МШ) та згладжування поверхні плівки (рис. IV.3є-ж).

Починаючи з 10 МШ (рис. IV.3є), на поверхні присутні атомно гладенькі тераси значного розміру, що дозволило отримати СТМ зображення із атомною роздільною здатністю. На рис. IV.3є було ідентифіковано періодичну поверхневу гратку зі сторонами прямокутної елементарної комірки рівними ~0.49 нм та ~0.43 нм. Проте, при 15 МШ (рис. IV.3ж) спостерігається трикутна гратка з планарною періодичністю ~0.45 нм.

Результати СТМ досліджень наведені на рис. IV.1-IV.3 демонструють повну картину росту плівки Bi на підкладинці Ge(111)-c(2×8) при 300 ºК та дають можливість порівняти її зі схожим випадком підкладинки Si(111)-(7×7). Практично важливим результатом є те, що режим росту Вольмера-Вебера призводить до однорідної спонтанної тривимірної наноструктуризації поверхні у формі нанокристалів вісмуту з висотами порядку 1 нм та латеральнимми розмірами порядку 10 нм при номінальній товщині плівки ~ 3.5 МШ. При цьому, нанокристали залишаються ізольованими один від одного, і таким чином, є перспективними для можливих застосувань як однорідні масиви квантових точок в наноелектроніці, фотоніці і т.ін.

Форма спостережуваних нанокристалів в проекції на площину підкладинки є переважно прямокутною, що є характерним для нанокристалів псевдокубічної алотропної модифікації вісмуту, яка є передбаченою теоретично та спостерігалась експериментально на підкладинці Si(111) в аналогічному діапазоні товщин плівки [99-101,104]. Відмінність системи Bi/Si(111) від Bi/Ge(111) полягає в появі нанокристалів починаючи з більшого ступеню покриття адсорбатом. А саме, змочувальний шар вісмуту на кремнії складається з малих кластерів, що

формуються із самого початку росту (починаючи з нульового покриття), в той час як на германії спочатку утворюється майже повністю епітаксійний перший атомний моношар, і лише потім змочувальний шар на якому врешті починається формування 3D нанокристалів.

Поверхнева орієнтація {012} псевдокубічного алотропу Bi характеризується подвійними шарами (бішарами) атомів Bi із сильними ковалентними зв'язками всередині кожного шару та слабкими ван-дер-ваальсовими зв'язками між сусідніми шарами. Це спричиняє переважну стабільність парних кількостей моношарів вісмуту, що проявляється у відповідних дискретних значеннях висот нанокристалів по відношенню до змочувального шару: вони стають кратними 0.66 нм, тобто номінальній товщині бішару псевдокубічного алотропу в орієнтації {012}. В нинішній роботі також спостерігається дискретизація висот у випадку наноструктурованої поверхні плівки, що видно на поперечних перерізах на рис. IV.1-IV.3. Так, перше значення висоти над змочувальним шаром дорівнює 0.65 нм, що дуже добре узгоджується із {012}-орієнтованим бішаром. Наступна висота виявляється рівною 1.25 нм, що дає інкремент від попереднього значення рівний 0.6 нм. Це вже помітно нижче за номінальну товщину {012}-бішару рівну 0.66 нм, проте дана розбіжність може бути спричиненою ефектами густини електронних станів, що як відомо, можуть спотворювати спостережувані значення висоти в СТМ. Імовірно, що електронна структура другого бішару дещо відрізняється від першого, що тягне за собою меншу спостережувану висоту його поверхні. В руслі цієї тенденції, наші СТМ дані дають товщину третього вісмутового бішару рівну 0.59 нм.

В процесі росту плівки Bi, після злиття нанокристалів формується атомно гладка поверхня на якій вдається одержати СТМ зображення із атомною роздільною здатністю. При номінальній товщині плівки 10 МШ спостерігається прямокутна поверхнева комірка зі сторонами 0.49 нм та 0.43 нм (рис. IV.3), що відносно непогано узгоджується з номінальними розмірами поверхневої комірки 0.47 нм × 0.45 нм псевдокубічного аллотропу в орієнтації {012}, що спостерігалась у системі Bi/Si(111) [99-101,104], причому розбіжність може бути спричинена такими

артефактами СТМ методики, як термодрейф, т. зв. кріп п'єзоелементів або ж недосконала калібровка останніх. Отже, всі вищенаведені факти, вказують на те, що в нинішній роботі, на етапі наноструктуризації плівки вісмуту маємо справу саме із псевдокупічною алотропною модифікацією останнього. Вона, в свою чергу, є стабільною лише для товщин плівки нижчих за певне критичне значення, при перевищенні якого відбувається перехід до об'ємної ромбоедричної кристалічної структури вісмуту. На рис. IV.3, при покритті рівному 15 МШ, спостерігається трикутна гратка із періодичністю 0.45 нм, що ідеально узгоджується із планарною періодичністю 0.45 нм поверхні Bi(001) для монокристалу із ромбоедричною структурою. Таким чином, на рис. IV.2-3 спостерігаємо перехід від нанорозмірної псведокубічної до об'ємної реомбоедричної структури вісмуту в процесі росту плівки на германієвій підкладинці. Ці результати узгоджуються із даними роботи [113], де систему Bi/Ge(111) було досліджено методами СТМ та дифракціїї повільних електронів.

Важливим новим результатом експериментів, описаних в цьому підрозділі, є спостереження процесу згладжування поверхні плівки в процесі її росту, що є неочікуваним відхиленням від стандартного режиму Вольмера-Вебера росту плівки. Очевидно, що це згладжування є наслідком мінімізації вільної енергії системи, яка включає як питому об'ємну так і поверхневу енергію вісмутової плівки, і відбувається при зміні кристалічної структури плівки з псевдо-кубічної на ромбоедричну. Таким чином, в результаті експериментів, узагальнених на рис. IV.1-IV.3, встановлено рецепти вирощування плівки Bi на підкладинці Ge(111), що дають як наноструктуровану так і атомарно гладеньку плівку. Ці обидва випадки можуть бути корисними для практичних застосувань в надтонкоплівкових нанотехнологіях або наноелектроніці, в залежності від того, які саме електронні властивості та морфологія плівки є бажаними для конкретного приладу або процесу.

IV.1.3. Вплив термічної експозиції на Bi/Ge(111) при 450 ºК

Після одержання уявлення про загальну картину росту плівки в системі

Bi/Ge(111) при кімнатній температурі, цікаво було б дослідити зміни морфології плівки внаслідок дії температурного фактору. Для цього було обрано наступну методологію експериментів: на етапі росту плівок умови були ідентичними як і для приготування зраків рис. IV.1-IV.3, а вже безпосередньо після цього наявні плівки прогрівалися при температурі 450 ºК (in-situ, в умовах надвисокого вакууму). Таку температуру було обрано, щоб уникнути десорбції вісмуту з поверхні, натомість модифікувати морфологію плівки лише внаслідок поверхневої дифузії адсорбату на підкладинці. Після охолодження зразку до кімнатної температури було одержано СТМ зображення термічно модифікованих плівок, які наведено на рис. IV.4.

На рис. IV.4а-е подано СТМ зображення поверхні зразку розміром 125 × 125 нм із різними кількостями вісмуту після прогріву при 450 ºК протягом 30 хв. Для зручності порівняння, ці зображення мають ідентичну шкалу сірого, де різниці між чорним і білим відповідає перепад висот рівний 4.7 нм. На рис. IV.4а при дуже малому покритті 0.01 МШ на атомарно гладеньких терасах спостерігаються нечисленні 2-вимірні острівці із латеральними розмірами декілька нанометрів. При 0.25 МШ (рис. IV.4б) можна побачити однорідне покриття усієї поверхні 2D острівцями із латеральними розмірами порядку 10 нм. Отже, тут маємо справу зі спонтанною 2D наноструктуризацією на противагу 3D, що спостерігалася на рис. IV.1е та IV.2а-б. При цьому, 2D наноструктурами є компактні атомарно гладенькі острівці, що складаються з атомів Bi 1-го шару. Далі, при 1.25 МШ (рис. IV.4в) спостерігаються малі острівці 2-го шару на однорідному фоні 1-го атомного шару вісмутової плівки. Вони є складовою змочувального шару, що його формує вісмут на поверхні германію у випадку прогрітої плівки.

Аналогічно до непрогрітих плівок, другий атомно гладенький шар так ніколи і не формується для плівок прогрітих при 450 ºК. Натомість, на рис. IV.4г при 2 МШ фіксується наявність 3D нанокристалів із висотами до ~1.7 нм поверх змочувального шару. Як наочно демонструють рис. IV.4г-е, латеральні розміри нанокристалів в прогрітій плівці збільшуються кардинальним чином із ростом покриття. На рис. IV.4г вони складають порядку 20 нм, на рис. IV.4д (7.5 МШ) до

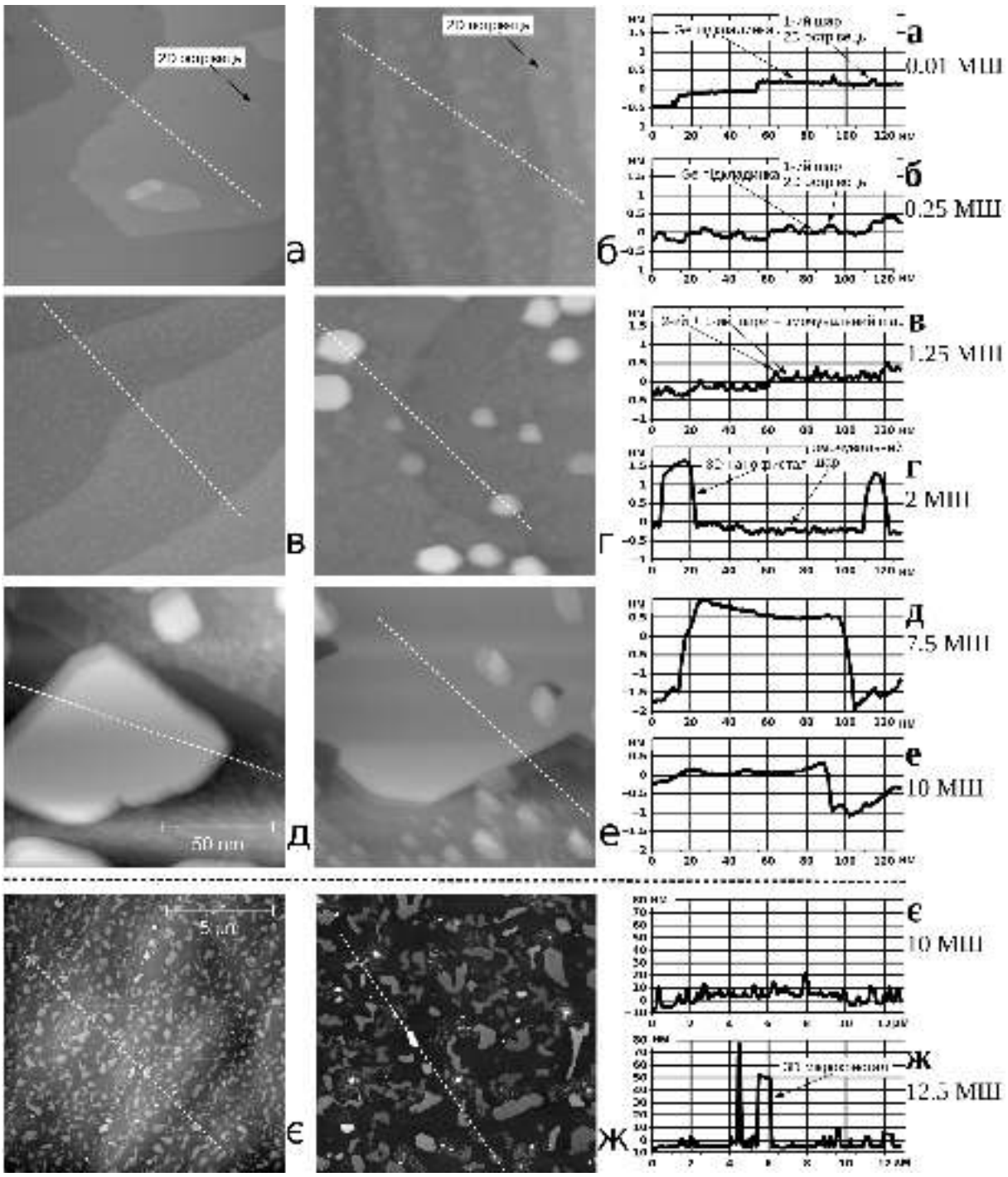

Рис. IV.4. Нано- та мікро-структуризація в системі Bi/Ge(111). (а-е) СТМ зображення розміром 125 × 125 нм, одержані в режимі сталого струму, рівного 0.3 нА. Тунельна напруга на зразку: а) +2, б) +2, в) +2.5, г) +2, д) +1, е) +2. (є-ж) АСМ зображення розміром 12 × 12 мкм, одержані у повітряному середовищі. Праворуч подано поперечні перерізи висота-відстань уздовж білих штрихових ліній на відповідних зображеннях, також біля перерізів зазначено наявну на поверхні кількість Bi у кожному випадку.

100 нм, а на рис. IV.4е (10 МШ) нанокристали вже значно більші за розмір зображення. З метою одержання адекватного уявлення про морфологію таких зразків було проведено їхнє дослідження методом АСМ із областю сканування на два порядки більшою ніж в СТМ режимі. АСМ зображення було одержано у повітряному середовищі, для чого зразки із плівками вісмуту виймались із надвисоковакуумної камери після завершення процедур нанесення на підкладинку та відповідного прогріву. Зокрема на рис. IV.4є-ж наведено АСМ зображення розміром 12 × 12 мкм із вертикальною шкалою сірого, де перепаду між чорним і білим відповідає різниця висот 40 нм. Зображення IV.4є було одержано на тому самому зразку, що і рис. IV.4е, на якому, як очевидно, присутні кристали вісмуту із висотою до 10 нм та латеральним розміром до 1 мкм. Наступний зразок (12.5 МШ, рис. IV.4ж) був прогрітий (450 ºК) протягом довшого часу (120 хв). Можна зробити висновок, що довша процедура прогрівання (а отже і довший час поверхневої дифузії) спричиняють появу більших за розмірами кристалів вісмуту: до 80 нм у висоту та до 5 мкм в площині поверхні.

Суттєвий перерозподіл вісмуту в площині поверхні германієвої підкладинки внаслідок термічної стимуляції було підтверджено також і методом ЕОС. На Оже-спектрі чистої підкладинки (нижня крива, рис. IV.5) домінуючою є серія високоенергетичних піків (спостерігається в діапазоні енергій вторинних електронів від 950 еВ до 1250 еВ), що належать LMM переходам в германії. Тут, домінуючим піком є $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ (~1176 еВ, вертикальна штрихова лінія 2), також цей спектр демонструє відсутність будь-яких сторонніх забруднень на межі чутливості вимірювальної методики. Цим засвідчується одержання атомарно чистої поверхні германію внаслідок прийнятої в даній роботі процедури очищення зразку – описаної у пункті III.2.1. У спектрі знятому після напорошення 10 МШ вісмуту (середня крива, рис. IV.5) спостерігаємо майже повну атенюацію струмів Оже електронів емітованих з германієвої підкладинки. Домінуючою лінією у спектрі стає Bi $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ (~100 еВ, вертикальна штрихова лінія 1), причому цей пік повністю перекриває собою значно менш інтенсивний низькоенергетичний пік германію

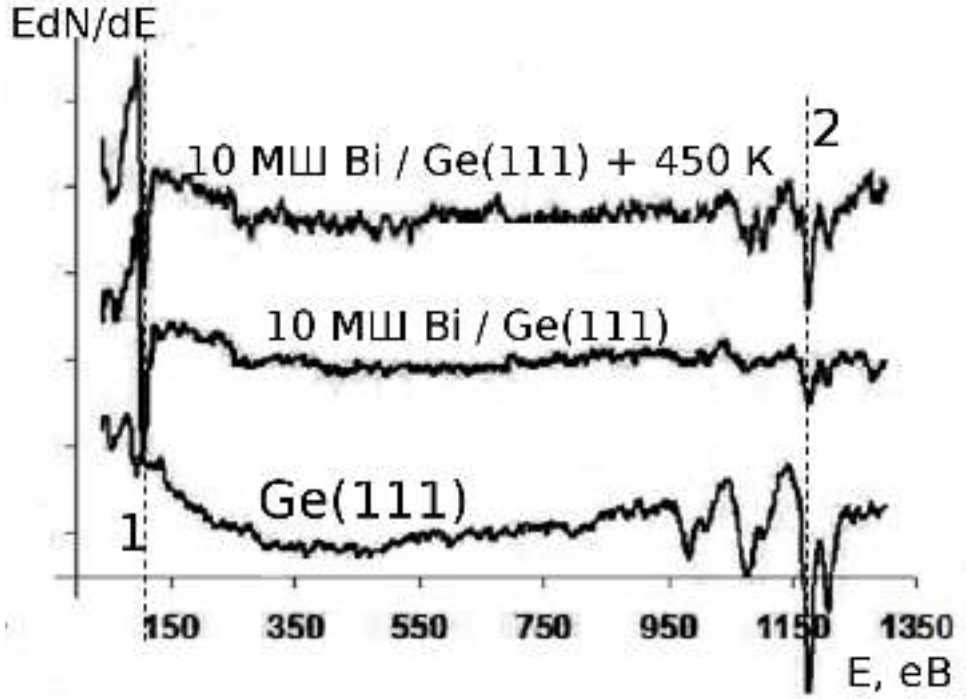

Рис. IV.5. Оже спектри одержані в режимі вимірювання EdN/dE (вертикальна вісь, відносні одиниці) з енергією первинних електронів 3 кеВ для атомарно чистої підкладинки (нижня крива), після напорошення 10 МШ Bi (середня крива) та після прогрівання вісмутової плівки при T = 450 ºK (верхня крива). Пронумеровані штрихові лінії позначають сигнали, що виникають внаслідок наступних Оже переходів: 1 - Bi ($N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ ~100 eB), 2 - Ge ($L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ ~1176 eB).

$M_{2,3}M_{2,3}V$, який можна побачити на нижній кривій безпосердньо зліва від лінії 1. Враховучи те, що плівка 10 МШ Bi є практично суцільною згідно СТМ даних (рис. IV.2г), надзвичайно істотне послаблення сигналів Оже електронів від германію природньо пояснюється розсіянням останніх при проходженні крізь шар вісмуту. Під час прогріву при температурі 450 ºK відбувається перерозподіл адсорбату в площині поверхні, в результаті чого плівка стає досить неоднорідною (рис. IV.4е-є). А саме, збільшення товщини в одних місцях означає її зменшення в інших місцях, причому в останніх буде полегшено вихід зі зразку у вакуум Оже електронів від підкладинки. В таких місцях, Оже-електрони високоенергетичної LMM серії знову мають можливість виходити з поверхні, що і спостерігається на відповідному спектрі.

IV.1.4. Наноструктуризація та морфологія 1-го атомного шару Bi/Ge(111)

На рис. IV.4б наявний дуже цікавий стан поверхні, на якому субмоношарова плівка Bi є наноструктуризованою в 2D площині. З метою вивчення процесів такої наноструктуризації було проведено деталізоване дослідження найбільш ранніх етапів формування плівки Bi на германієвій підкладинці. Спочатку було одержано СТМ зображення плівок різної товщини в діапазоні від 0 до 1.5 МШ, нанесених на атомарно чисту реконструйовану підкладинку Ge(111)-c(2×8) при кімнатній температурі (аналогічно як і в підрозділі IV.2). Такий ряд зображень в міру зростання кількості напорошеного вісмуту із достатньо малим кроком наведено на рис. IV.6.

В якості реперного зображення, на рис. IV.6а представлено атомарну чисту підкладинку Ge(111)-c(2×8) - видно атомарно гладенькі тераси розділені одноатомними сходинками. Рис. IV.6б-д відображають субмоношарові стадії первинного росту плівки: 0.05 МШ, 0.1 МШ, 0.2 МШ та 0.5 МШ відповідно. Спочатку (рис. IV.6б, 0.05 МШ), на атомарно гладеньких терасах з'являються численні яскраві плями, що відповідають одиночним атомам Bi, або ж кластерам із декількох атомів адсорбату. При збільшенні ступеню покриття (рис. IV.6в, 0.1 МШ) кількість таких плям в полі зору збільшується, а починаючи з 0.2 МШ спострігається їхнє злиття (рис. IV.6г). В останньому випадку, на поперечному перерізі г1 чітко розрізняється рівень висоти ~0.15÷0.2 нм над поверхнею тераси, що відповідає 1-му атомному шару вісмутового адсорбату на германієвій підкладинці. При 0.5 МШ (рис. IV.6д), на перерізі д1 бачимо вже дві дискретні висоти, що відповідають адсорбату у першому та другому атомних шарах. Останні проявляють себе у вигляді найяскравіших точок посеред кожної конкретної тераси. Отже, у повній відповідності до висновку, зробленого на основі рис. IV.3б, в даному випадку можна стверджувати, що зародки формування другого атомного шару з'являються задовго до завершення формування першого атомного шару плівки.

СТМ зображення на рис. IV.6е-ж демонструють процес доукомплектації атомами Bi першого шару та подільший ріст плівки при T = 300 ºK. На рис. IV.6е

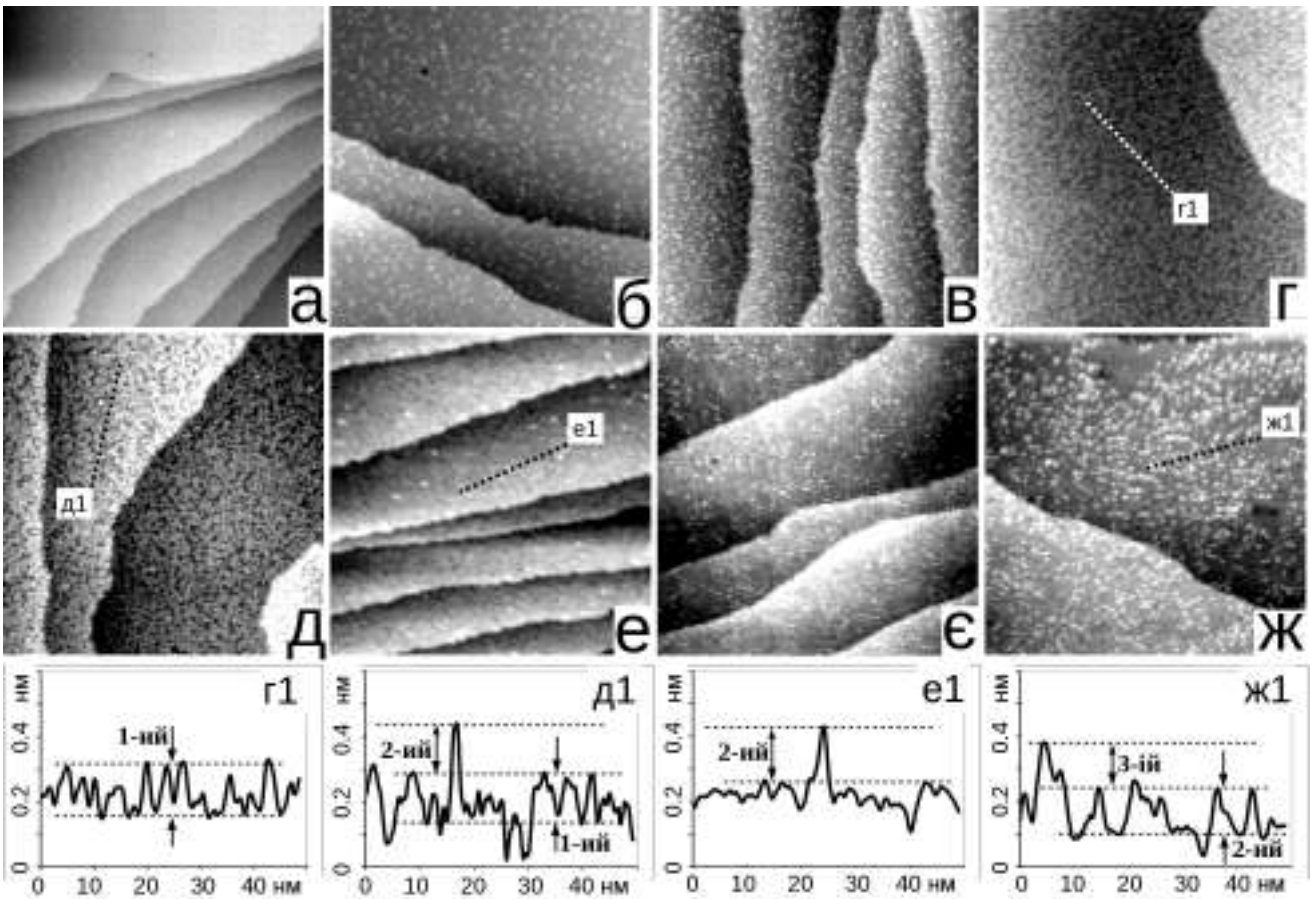

Рис. IV.6. СТМ зображення поверхні розміром 125 × 125 нм при первинному рості Bi на Ge(111)-c(2×8). Зображення одержано в режимі сталого струму, рівного 0.3 нА. Тунельна напруга на зразку: а) +2, б) -2, в) +2, г) +2, д) -3, е) +2, є) -2, ж) +2.5 В. Ступінь покриття адсорбатом: а) 0, б) 0.05, в) 0.1, г) 0.2, д) 0.5, е) 1, є) 1.25, ж) 1.5 МШ. Знизу подано поперечні перерізи висота-відстань уздовж штрихових ліній на зображеннях г), д), е), ж).

зображено поверхню зразку із покриттям рівним 1 МШ. Порівняння перерізів е1 та д1 виявляє значно більш гладеньку плівку товщиною 1 МШ аніж у випадку 0.5 МШ, що природньо пояснюється завершенням 1-го шару. Переріз е1 демонструє наявність осередків 2-го шару атомів Bi, та одночасно й прогалини в 1-му шарі. На рис. IV.6є-ж представлено результати для подальшого росту Bi до номінальних товщин 1.25 МШ та 1.5 МШ відповідно. У випадку IV.6є бачимо численні яскраві плями на однорідному фоні 1-го моношару, тобто спостерігаємо активну фазу росту 2-го моношару. На рис. IV.6ж (1.5 МШ) деякі з цих плям є суттєво

яскравішими за решту. При цьому, на перерізі ж1 можна чітко розрізнити два рівня висоти поверх першого моношару плівки. Це означає, що при даній кількості адсорбату починається зародкоутворення в третьому моношарі поверх острівців незавершеного другого моношару. Саме з цих зародків і виростають нанокристали, що спостерігались на рис. IV.1-2, тобто по суті, на рис. IV.6ж зафіксовано безпосередній початок процесу спонтанної 3D наноструктуризації плівки Bi на Ge(111).

Аналогічно як і в попередньому підрозділі, було проведено порівняльний аналіз плівок зображених на рис. IV.6 із таким ж плівками, що були додатково прогріті при T = 450 ºK (поверхнева дифузія адсорбату без десорбції) протягом 30 хв (СТМ зображення на рис. IV.7). Зокрема, на рис. IV.7а-в спостергіаємо зростаючу ступінь покриття вісмутом: 0.05 МШ, 0.1 МШ та 0.2 МШ відповідно. В основному такі плівки складаються з двовимірних (2D) острівців нерегулярної форми та латеральними розмірами порядку 10 нм. Порівняння зображень IV.6б-в, на яких присутні лише кластери розміром порядку 1 нм, із IV.7а-в демонструє те, що наслідком нашої процедури термічної обробки зразків є 2D наноструктуризація гетерогенної поверхні Bi/Ge(111). Починаючи з покриття 0.1 МШ можна також помітити і процес злиття сусідніх острівців, про що свідчить явно видовжена форма деяких із них (рис. IV.7б). Ця тенденція зберігається й при 0.2 МШ (рис. IV.7в), наслідком чого є утворення лабіринтної структури прогрітої плівки при 0.5 МШ (рис. IV.7г). Для достатньо низького покриття (рис. IV.7в) острівці належать строго 1-му моношару (висота ~ 0.2 нм), що демонструє переріз в1. Ця висота добре узгоджується із висотою 1-го моношару вісмуту на рис. IV.3а-б,6г. Таким чином, вважатимемо встановленою характеристичну висоту (≤0.2 нм) 1-го моношару вісмутового адсорбату на підкладинці Ge(111).

Аналогічно до непрогрітої плівки, також і в теперішньому випадку (рис. IV.7г) відбувається зародкоутворення 2-го моношару при покритті рівному 0.5 МШ. Це випливає з наявності яскравих плям на фоні острівців 1-го моношару (переріз г1)

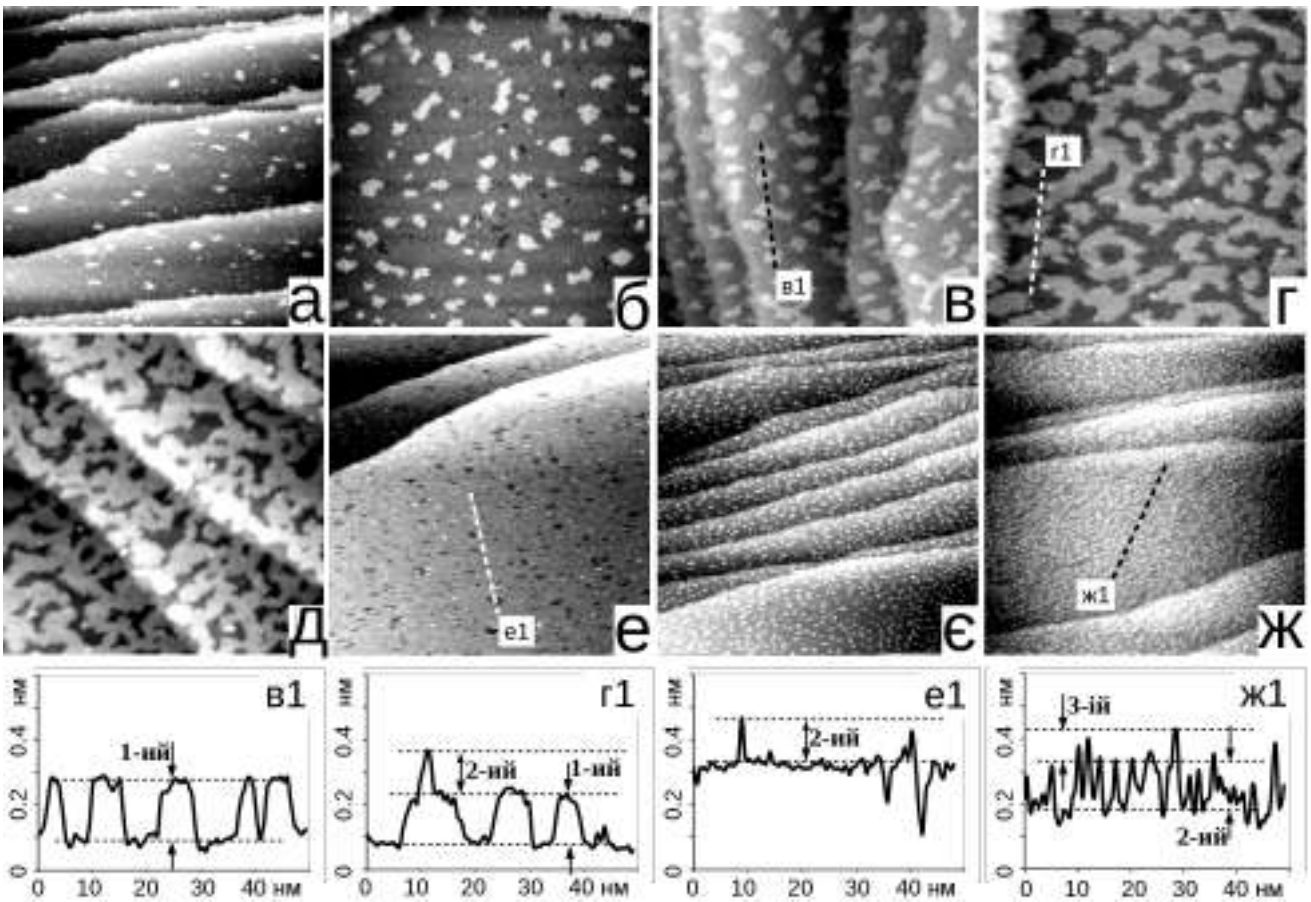

Рис. IV.7. СТМ зображення розміром 125 × 125 нм надтонких плівок Bi на Ge(111) після нанесення на підкладинку при 300 ºК та подальшого прогріву при 450 ºК. Зображення одержано в режимі сталого струму, рівного 0.3 нА. Тунельна напруга на зразку: а) -2, б) +2, в) +1.5, г) +2, д) +2, е) -2, є) -2, ж) -2 В. Ступінь покриття адсорбатом: а) 0.05, б) 0.1, в) 0.2, г) 0.5, д) 0.6, е) 1, є) 1.25, ж) 1.5 МШ. Знизу подано поперечні перерізи висота-відстань уздовж штрихових ліній на зображеннях в), г), е), ж).

з висотою ~0.3 нм над германієвою підкладинкою. У випадку плівки 0.6 МШ, лабіринтна структура переходить у суцільну сітку з ізольованими ділянками непокритого германію (рис. IV.7д). При 1 МШ прогріта плівка є морфологічно подібною до непрогрітої: рис. IV.7е та переріз е1 вказують на присутність атомів та кластерів 2-го атомного шару поверх 1-го шару, причому останній все ще не є абсолютно суцільним. Нарешті, при покритті 1.25 МШ (рис. IV.7є), 1-й моношар є повністю завершеним та на ньому є присутніми численні зародки 2-го моношару. На

рис. IV.7ж бачимо прогріту плівку товщиною 1.5 МШ, причому на перерізі ж1 чітко фіксуються рівні висот, що відповідають як 2-му так і 3-му атомним шарам вісмутового покриття. Отже, в даному випадку спостерігаємо безпосередній початок 3D наноструктуризації, що найбільш яскраво проявлявся у прогрітих плівках при наявності 2 МШ Bi на Ge(111) - рис. IV.4г. Також цікавим є те, що на відміну від менших та більших кількостей вісмуту, плівки в діапазоні від 1 до 1.5 МШ є морфологічно подібними до і після прогріву при T = 450 ºK.

Нарешті, відслідкуємо на атомному рівні стадію переходу від 2D наноструктурованої плівки до 3D зародкоутворення на прогрітих зразках. Так, на рис. VI.8 показано поверхню із покриттям 0.5 МШ, 1 МШ та 1.25 МШ після нанесення на Ge(111)-c(2×8) при 300 ºK та наступному прогріві при 450 ºK протягом 30 хв. Як вже відомо з рис. IV.7г, при 0.5 МШ, замість уособлених вісмутових острівців утворюється лабіринтна структура незавершеного 1-го моношару, фрагменти якої представлено на рис. VI.8а у вільних станах та на рис. VI.8д у зайнятих станах (одна й та сама ділянка поверхні). При цьому, у вісмутовому шарі спостерігаються як впорядковані області із надструктурою √3×√3, так і розупорядковані області без видимого дальнього порядку. Ці обидва типи фрагментів плівки видаються на приблизно однакову висоту поверх ділянок чистого Ge, як можна пересвідчитись з поперечного перерізу а1. У випадку 1 МШ (рис. IV.8б,е) структура плівки є переважно √3×√3, проте із багатьма дефектами, розривами, а також атомами Bi 2-го шару. Висота останніх поверх однорідного фону 1-го атомного шару плівки дорівнює ~0.1 нм (переріз б1).

Структура поверхні прогрітого зразку змінюється кардинально при переході від 1 МШ до 1.25 МШ (рис. IV.8в-г,є-ж). Тепер кількість розривів у 1-му шарі плівки є значно меншою, в той час як на ньому присутні острівці, в межах яких ідентифікуються різні рівні висоти. Так, на поперечних перерізах в1 та г1 спостерігаються острівці із типовими висотами ~0.3 нм поверх 1-го атомного шару Bi, що є суттєво більшим за типове значення ~0.1 нм, характерне для 2-го шару. Таким чином, ці острівці можна розглядати як осередки зародкоутворення на

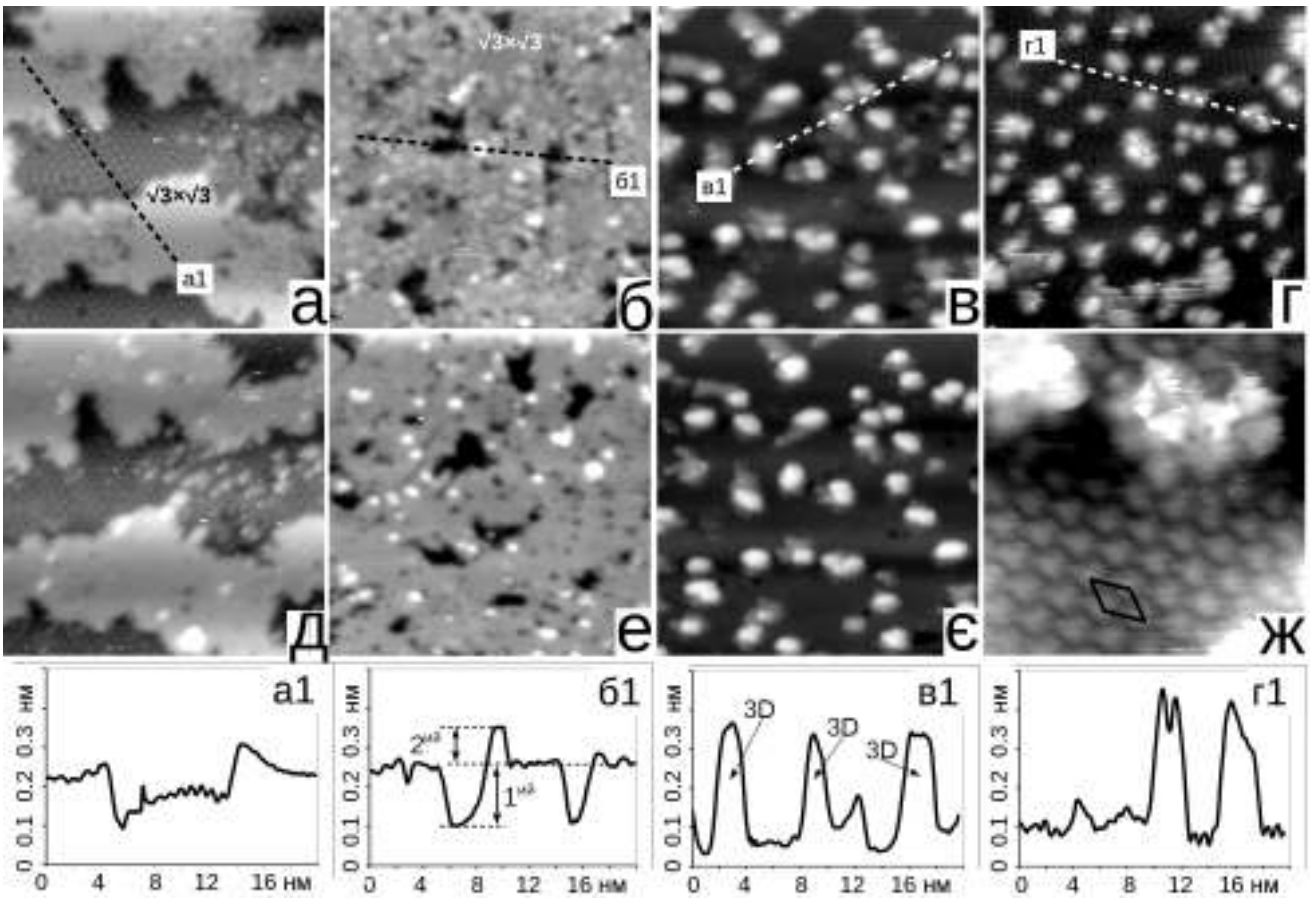

Рис. IV.8. Плівки Bi на Ge(111) після після напорошення при T = 300 ºK та прогріву при 450 ºK протягом 30 хв. Розмір СТМ зображень: (а-є) 25 × 25 нм, (ж) 6 × 6 нм, тунельний струм 0.3 нА, тунельна напруга на зразку: а) +2.5, б) +2, в) +1.5, г) +0.3, д), -2.5, е) -2, є) -1.5, ж) +0.3 В. Ступінь покриття адсорбатом: (а,д) 0.5, (б,е) 1.0, (в,г,є,ж) 1.25 МШ. Знизу подано поперечні перерізи висота-відстань уздовж відповідних штрихових ліній на зображеннях (а-г). Пари зображень (а) та (д), а також (в) та (є) одержано на одних і тих самих ділянках поверхні за винятком невеликих зсувів внаслідок термодрейфу.

самому початку 3D-режиму росту плівки. При тунельних напругах ±1.5 В (рис. IV.8в,є) атомна структура першого шару плівки не проявляється настільки ж яскраво, як при +0.3 В (рис. IV.8г,ж), де чітко видно наявність дальнього порядку. На рис. IV.8ж чорним ромбом окреслено елементарну комірку надструктури √3×√3, в кутах якої розрізняються максимуми яскравості трикутної форми. Це узгоджується із попередніми спостереженнями інших авторів [110] які

продемонстрували наявність вісмутових тримерів в системі (1 МШ Bi - √3×√3)/Ge(111).

IV.1.5. Обговорення одержаних результатів

Увесь вищенаведений масив експериментальних даних є достатньо повним відображенням станів системи Bi/Ge(111) на основних стадіях формування плівки в діапазоні до 15 МШ. Цікавим є порівняння нинішнього систематичного дослідження із попередніми роботами інших авторів стосовно даної системи адсорбат-підкладинка, а також спорідненої системи Bi/Si(111). В “субмоношаровому” сегменті, було опубліковано фрагментарні СТМ дані (лише для випадків 0.05 МШ та 0.2 МШ Bi на Ge(111) для дуже невеликих ділянок поверхні, не даючи уяви про загальну картину та статистику просторового розподілу адсорбату), та ідентифіковано мінімальний розмір кластера адсорбованих атомів Bi, рівний 4 атомам у випадку 0.05 МШ [113], напротивагу одиночним атомам на рис. IV.3а. Таку розбіжність можна пояснити дещо відмінною методикою приготуваня зразків, яка в усіх випадках включала короткий (1 хв) прогрів до 400 ºК вже після напорошення плівки при 300 ºК (тобто відсутністю порівняння прогрітих та непрогрітих плівок), отже цілком вірогідною є дифузія одиночних атомів в площині підкладинки та їхнє об’єднання в групи від 4 атомів або більше. У випадку 0.2 МШ ці автори спостерігали компактні острівці нерегулярної форми із чітко окресленими границями, що якісно узгоджується із даними рис. IV.4б та IV.7б, враховуючи значно більшу термічну експозицію в нинішній роботі. Таким чином, можна стверджувати, що прогрівання глибоко субмоношарових систем Bi/Ge(111) в діапазоні температур 400 – 450 ºК спричиняє перерозподіл початково однорідно розподіленого вісмуту в площині підкладинки та ріст острівців адсорбату.

Фрагментарні мікроскопічні дослідження 1 МШ Bi на Ge(111) були представлені в роботі [110], де було одержано T4-тримерну надструктуру √3×√3 після прогріву плівки до 700 ºК. Ця температура гарантовано перевищує поріг десорбції та є значно вищою за 450 ºК в нинішній роботі а також за 590 ºК в роботах

[108,109], де одержувалась однорідна плівка товщиною 1/3 МШ, що складалась із Т4 мономерів. Єдиним можливим поясненням такої неузгодженості температурних режимів може бути те, що в роботі [110] початково було нанесено вісмутове покриття значно вище за номінальне, а подальша термічна експозиція точно забезпечувала десорбцію надлишку понад 1МШ. В нинішній роботі, температуру прогріву 450 ºК обрано гарантовано нижче порогу десорбції, тому реальне вісмутове покриття завжди відповідає номінальному. При цьому, повна комплектація 1-го моношару виявляється критично необхідною для появи дальнього порядку в надструктурі Т4-тримерів $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, що в свою чергу гарантується невеликим надлишком адсорбату понад 1 МШ.

Нарешті, при порівнянні росту 1-го шару плівки із системою Bi/Si(111) наштовхуємось на конфліктуючі роботи інших авторів. Так, в роботі [98] повідомлялось про практично атомно-гладенький 1-й моношар (подібно до результатів нинішньої підрозділу) в той час як в роботі [100] спостерігались кластери, що складались в середньому із 24 атомів Bi. В останній роботі було також зафіксовано надзвичайно цікавий результат після прогріву 1 МШ Bi на Si(111) до 450 ºК, а саме, просторово селективне розташування вісмуту на поверхні, уникаючи кутових ям реконструкції Si(111)-7×7, яка повністю зберігалась при такому приготуванні зразка. Сама ж вісмутова плівка ставала при цьому спонтанно наноструктурованою із періодичністю надструкутри поверхні кремнію. Така поведінка контрастує з даними на рис. IV.8, що можна пояснити фактичною “гетерогенністю” поверхні Si(111)-7×7, де присутні такі відмінні за своїми властивостями елементи реконструкції як ад-атоми та кутові ями. В нашому ж випадку, поверхня Ge(111)-c(2×8) є практично однорідним утворенням – усюди покрита адатомами, якщо мова йде про високовпорядковану поверхню без групових вакансій адатомів та рестатомів.

Дані одержані за допомогою методики ДПЕ також розкривають суттєву відмінність між Bi/Si(111) та Bi/Ge(111). В першому випадку, реконструкція 7×7 зберігається під змочувальним шаром вісмуту [99], а в другому випадку,

реконструкція c(2×8) зникає [113,254]. В інших же аспектах, дифракційні дані свідчать про якісно подібну картину росту вісмуту на Si(111) та Ge(111) із поступовим переходом від псевдокубічного {012} алотропу Bi до ромбоедричної структури плівки Bi(001).

Підсумовуючи результати нинішнього підрозділу можна стверджувати, що було ідентифіковано режим росту в якому відбувається спонтанна 3D наноструктуризація плівки Bi на підкладинці Ge(111) при 300 ºК. Прогрів плівок при температурі активації поверхневої дифузії (450 ºК, що одночасно є нижчим за температуру активації десорбції матеріалу плівки з поверхні зразка) дає можливість одержати різноманітну морфологію поверхні в залежності від наявної кількості адсорбату: 2D наноструктури, 3D наноструктури із параметрами відмінними ніж до прогрівання, а також мікроструктури. Випадок спонтанної 2D наноструктуризації є особливо цікавим, адже в даному випадку (рис. IV.4б, IV.7б-в) маємо справу із наноструктурами вісмуту пониженої розмірності. Оскільки на таких наноструктурах, як правило, очікують появи нетривіальних ефектів пов'язаних із просторовим розподілом електронних станів, було вирішено присвятити наступний підрозділ деталізованому вивченню електронних властивостей системи Bi/Ge(111) в субмоношаровому та моношаровому діапазоні.

IV.2. Електронна структура інтерфейсу Bi/Ge(111)

IV.2.1. Електронна структура адсорбатів Bi на площині атомів Ge

В попередньому підрозділі було продемонстровано утворення наноструктурованої в двох вимірах плівки Bi на підкладинці Ge(111), але не приділено уваги електронній структурі таких поверхонь на атомному рівні. Як відомо, прояви локальної електронної структури можуть полягати в тому, що СТМ зображення одержані при різних тунельних напругах матимуть суттєві відмінності. Отже, починаючи із випадку непрогрітої субмоношарової плівки, на рис. IV.9 подано ряд СТМ зображень (25 × 25 нм) із атомною роздільною здатністю однієї й

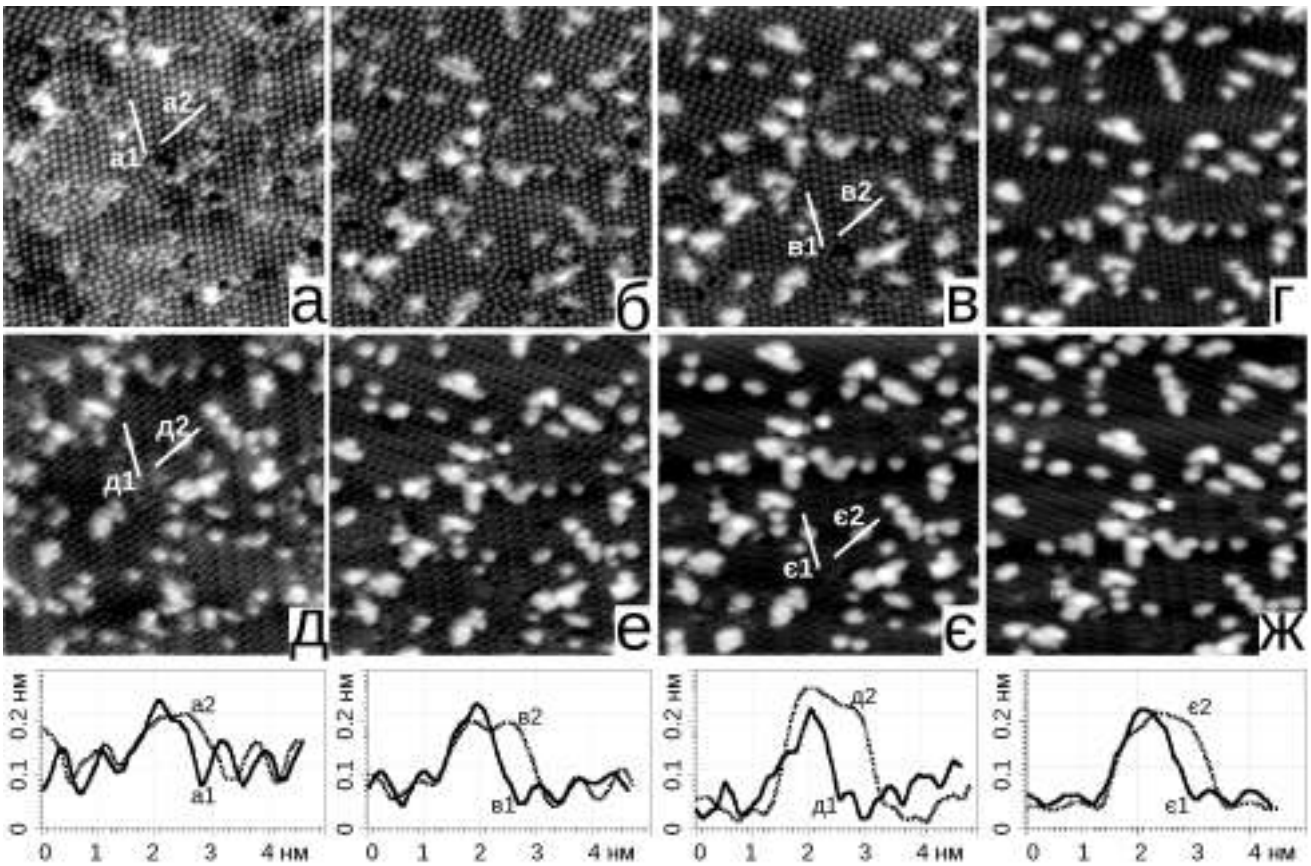

Рис. IV.9. СТМ зображення поверхні Ge(111)-c(2×8) розміром 25 × 25 нм після напорошення 0.1 МШ Bi при T = 300 ºK. Зображення одержано в режимі сталого струму, рівного 0.3 нА. Тунельна напруга на зразку: а) +0.5, б) +1, в) +1.5, г) +2.4, д) -0.5, е) -1, є) -1.5, ж) -2.4 В. Знизу подано поперечні перерізи висота-відстань уздовж відповідних штрихових ліній на зображеннях а), в), д), є). Усі зображення одержано на одній і тій самій ділянці поверхні за винятком невеликих зсувів внаслідок термодрейфу.

тієї самої ділянки поверхні Ge(111)-c(2×8) безпосередньо після напорошення 0.1 МШ Bi. Зображення а-г (верхній ряд, позитивна напруга на зразку) є зображеннями у вільних електронних станах, д-ж (нижній ряд, негативна напруга на зразку) – відповідно у зайнятих електронних станах. Вісмутові адсорбати виглядають як яскраві плями на тлі типової атомарної структури поверхні Ge(111) - див. розд. III.2.

На рис. IV.9, поперечні перерізи а1, в1, д1 та є1 перетинають один і той самий одиночний атом Bi адсорбований на поверхні підкладинки. Перерізи а2, в2, д2, є2

перетинають одну й ту саму пару адсорбованих атомів Bi (димер). Слід зауважити, що ідентифікація відповідних особливостей як атом та димер є виключно інтуітивною і базується на аналізі зображень із найкращою роздільною здатністю (наприклад рис. IV.9б). По суті, це є асоціація плям адсорбату найменшого розміру (з поміж усіх, що спостерігаються для різноманітних умов тунелювання) із окремими атомами Bi на германієвій підкладинці. Не дивлячись на високу вірогідність, така асоціація є лише гіпотезою, яка мусить бути підтверджена теоретичним моделюванням СТМ зображень системи Bi/Ge(111) із перших принципів.

При достатньо високих (за модулем) тунельних напругах, на рис. IV.9 не спостерігається суттєвої різниці між топографією поверхні одержаної у вільних та зайнятих станах (зображення г та ж). Проте, така різниця з'являється при зниженні абсолютного значення тунельної напруги. У вільних станах, послідовний ряд зображень г), в), б), а) створює враження "прозорості" адсорбату при низькій напрузі на зразку, в той час як у зайнятих станах така тенденція не спостерігається: в ряду зображень ж), є), е), д) усі адсорбати залишаються чітко ідентифікованими. Перерізи в1 та в2, д1 та д2, є1 та є2 демонструють одиночний адсорбований атом та адсорбований димер, що чітко виділяються на фоні підкладинки. Порівнюючи їх із перерізами а1 та а2 можна прийти висновку, що контраст зображення адсорбованих вісмутових атомів та димерів є значно слабкішим при напрузі на зразку рівній +0.5 В, аніж при -0.5, -1.5 або +1.5 В. Така поведінка може означати відсутність вільних електронних станів в діапазоні до 0.5 еВ вище від рівня Фермі в околі атомів Bi адсорбованих на Ge(111).

Далі переходимо до вольтзалежних СТМ зображень (25 × 25 нм) поверхні із 0.1 МШ Bi після напорошення при 300 ºК та подальшого прогріву при 450 ºК протягом 10 хв (рис. IV.10). Зображення а-ж) одержано при різних тунельних напругах на одній і тій самій ділянці поверхні (за виключенням малих зсувів внаслідок термодрейфу). При цьому було обрано область зразка, що містить два суттєво відмінних за розміром та формою вісмутових острівця. Окрім

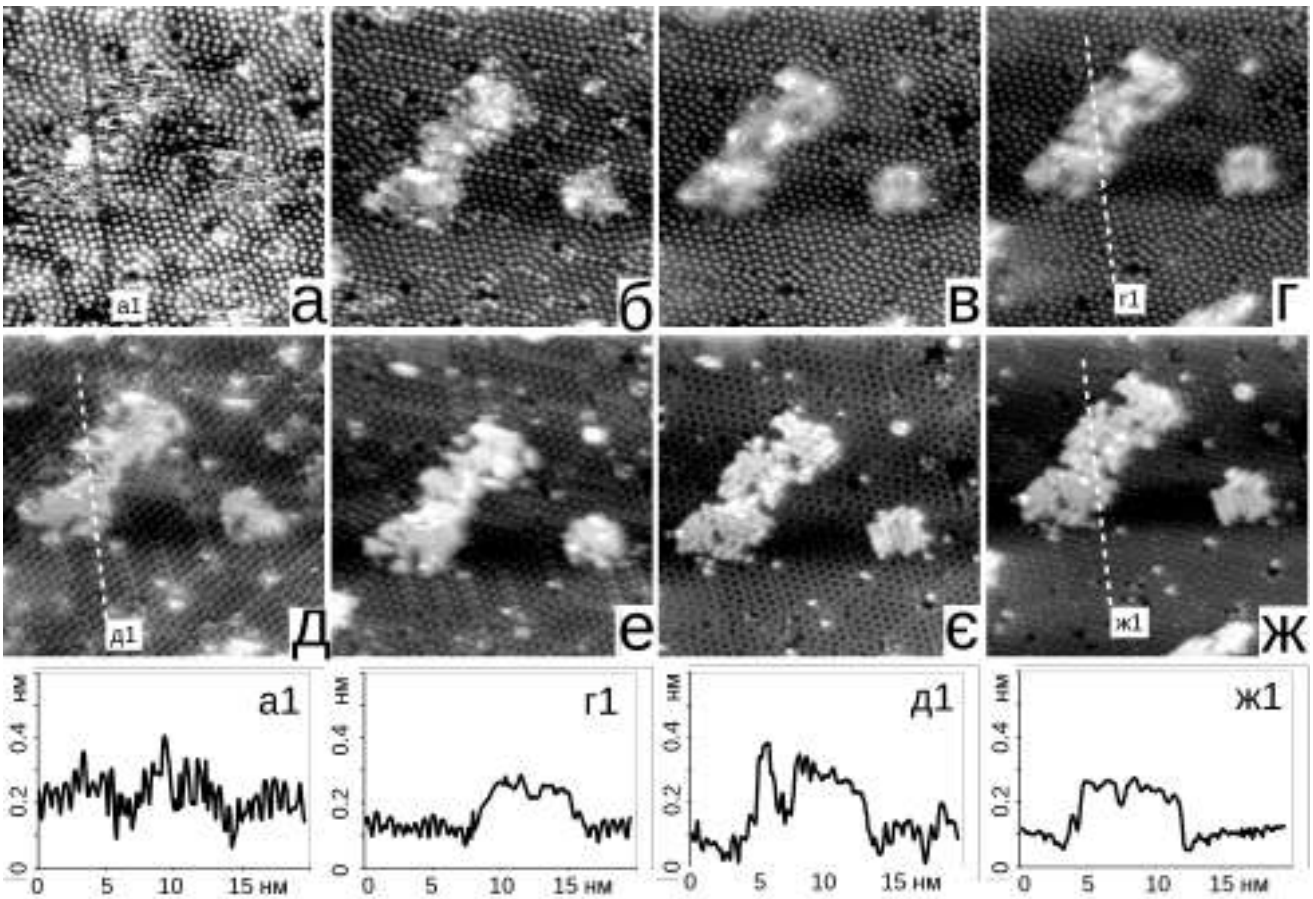

Рис. IV.10. СТМ зображення поверхні Ge(111) розміром 25 × 25 нм після напорошення 0.1 МШ Bi при T = 300 ºK та прогріву при 450 ºK протягом 10 хв. Зображення одержано в режимі сталого струму, рівного 0.3 нА. Тунельна напруга на зразку: а) +0.5, б) +1, в) +1.5, г) +2, д) -0.5, е) -1, є) -1.5, ж) -2 В. Знизу подано поперечні перерізи висота-відстань уздовж відповідних штрихових ліній на зображеннях а), г), д), ж). Усі зображення одержано на одній і тій самій ділянці поверхні за винятком невеликих зсувів внаслідок термодрейфу.

перерозподілу Bi на поверхні Ge(111), очевидним наслідком прогріву зразка в присутності адсорбату є утворення такої великої кількості дефектів в поверхневому шарі атомів Ge, що можна констатувати зникнення дальнього порядку на реконструйованій поверхні. При цьому, вільна від вісмуту поверхня германію складається з невеликих та неузгоджених між собою доменів c(2×8), c(2×4) та (2×2), а також містить велику кількість групових вакансій ад- та рест-атомів, що є аналогами кутових ям на спорідненій поверхні Si(111)-(7×7). Подібні ділянки було

досліджено у попередньому розділі (див. рис. III.11,) на атомарно чистому Ge(111), де вони траплялись достатньо нечасто на майже ідеальній реконструйованій поверхні. В теперішньому ж випадку, рис. IV.10 є репрезентативним щодо усієї поверхні зразку, тобто, спонтанна наноструктуризація, що виникає внаслідок термічної активації в субмоношаровій системі Bi/Ge(111) стосується не тільки вісмутової плівки, але також і самої підкладинки. Зокрема, застосована рецептура приготування зразку є методом генерації групових вакансій ад- та рест-атомів (що були детально досліджені в пункті III.2.5) на всій вільній від адсорбату поверхні Ge(111).

Далі, проаналізуємо вплив розподілу густини електронних станів на СТМ зображення вісмутових острівців. В зайнятих станах їхня конфігураця є чітко ідентифікованою на усіх зображеннях (рис. IV.10д-ж, перерізи д1, ж1). Особливості атомного масштабу розрізняються найкращим чином при -1.5 В (рис. IV.10є), демонструючи відсутність дального порядку у внутрішній структурі острівця. В той же час, зображення у вільних станах досить сильно залежать від конкретної величини тунельної напруги (рис. IV.10а-г). При +2 В (рис. IV.10г, переріз г1) контури острівців є найрізкішими і їхній вигляд в основному збігається із тим, що спостерігаємо при -2 В. При менших асбсолютних значеннях позитивної напруги на зразку (IV.10б-в, +1 В, +1.5 В), острівці також є видимими на зображеннях, проте суб’єктивно сприймаються візуально як дещо прозорі або “хмароподібні”. Нарешті, при +0.5 В (рис. IV.10а) зображення даної ділянки зразка якісно відрізняється від інших тунельних напруг тим, що зображення адсорбатів Bi взагалі не формується. Натомість, в місцях розташування острівців (що є відомими із зображень тієї самої ділянки при інших тунельних напругах) спостерігаємо невпорядковані штрихи в напрямку сканування (горизонтальному). Останні можуть бути проявами дещо більш інтенсивної взаємодії вістря із поверхнею аніж при звичайному тунелюванні (тобто по суті – легкий дотик). Це відбувається внаслідок встановлення системою зворотнього зв’язку меншої аніж при звичайному тунелюванні відстані зразок-вістря, коли останнє знаходиться безпосередньо над вісмутовим острівцем,

який, в свою чергу, не має вільних електронних станів в діапазоні 0.5 еВ вище від рівня Фермі. Таким чином, при даній тунельній напрузі, електрони тунелюють безпосередньо у стани германієвої підкладинки, в той час як адсорбовані атоми вісмуту потрапляють в область тунельного бар'єру. Саме в такій ситуації й може відбутися їхній механічний контакт із вістрям. Відсутність вільних станів у певному діапазоні вище рівня Фермі є аналогічною до припущення, зробленого щодо окремих атомів Bi адсорбованих на Ge(111) при інтерпретації рис. IV.9а. Також зауважимо, що ознаки механічного контакту в місцях знаходження адсорбованого Bi при достатньо низьких позитивних тунельних напругах на зразку спостерігались не завжди, а лише у деяких випадках (як на рис. IV.10а), очевидно для тих конфігурацій вістря СТМ, при яких відповідний тунельний струм досягається при менших відстанях вістря-підкладинка. У будь-якому випадку, сканування поверхні вістрям здійснювалося строго без модифікації геометрії розташування атомів зразка, що підтверджувалося незмінною топографією поверхні тієї самої ділянки на наступних СТМ зображеннях одержаних при інших тунельних напругах.

Вольтзалежні СТМ дані на рис. IV.9-10 демонструють цікаві локальні електронні властивості у глибоко субмоношарових плівках Bi на Ge(111). Їхньою спільною морфологічною особливістю є просторова розрідженість фази адсорбату у двовимірній площині, а відтак фізична ізольованість осередків адсорбату на підкладці. Тому цікаво було б дослідити еволюцію електронних властивостей в динаміці одночасно зі збільшенням ступеню покриття. На рис. IV.11 наведено СТМ зображення із атомною роздільною здатністю для випадків 0.25 МШ та 1 МШ для ряду ідентичних тунельних напруг як у вільних так і у зайнятих станах. У випадку 0.25 МШ (рис. IV.11а-б,д-е) в непрогрітій плівці формуються вісмутові острівці з латеральними розмірами порядку декількох нанометрів. При достатньо високих тунельних напругах ±1.5 В (б,е) зображення у вільних та зайнятих станах є якісно подібними, даючи уяву про місцезнаходження адсорбатів на підкладці. В той же час, при помірних тунельних напругах ±0.5 В (а,д) між вільними та зайнятими станами спостерігаються дуже суттєві відмінності. В зайнятих станах (рис. IV.11д)

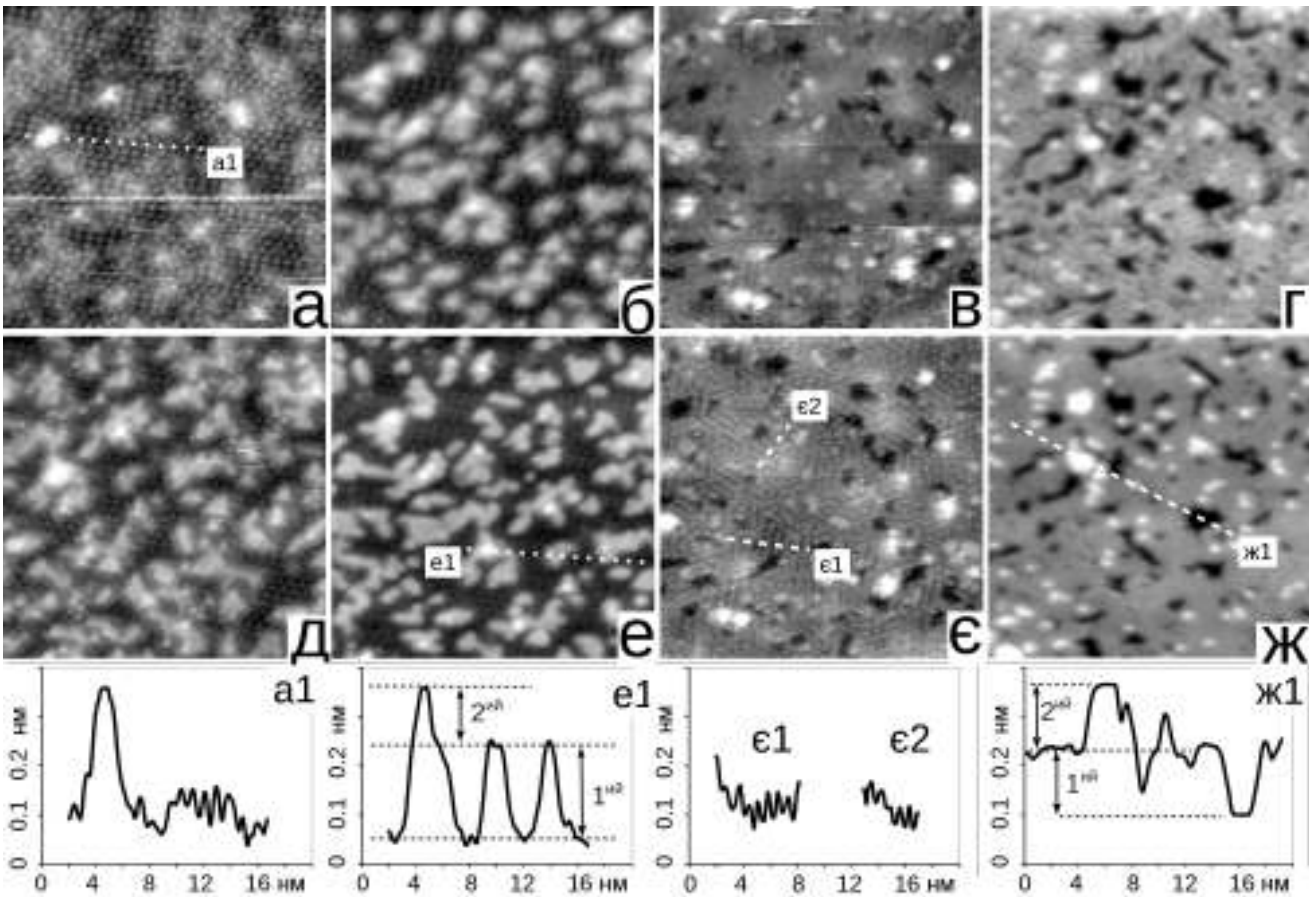

Рис. IV.11. Плівки Bi на Ge(111) після після напорошення при T = 300 ºK. Розмір усіх СТМ зображень: 25 × 25 нм, тунельний струм 0.3 нА, тунельна напруга на зразку: а) +0.5, б) +1.5, в) +0.05, г) +2, д) -0.5, е) -1.5, є) -0.05, ж) -2 В. Ступінь покриття адсорбатом: (а,б,д,е) 0.25, (в,г,є,ж) 1.0 МШ. Знизу подано поперечні перерізи висота-відстань уздовж відповідних штрихових ліній на зображеннях (а,е,є,ж). Групи зображень (а,б,д,е), (в,є) та (г,ж) одержано на одних і тих самих ділянках поверхні за винятком невеликих зсувів внаслідок термодрейфу.

зображення є подібним до тих, що одержуються при більш високих напругах (б,е), оскільки усі адсорбати є “візуально” присутніми на зображенні. Натомість, у вільних станах (рис. IV.11а) можна констатувати зникнення візерунку вісмутових кластерів та острівців. Така залежність СТМ зображення від напруги є подібною до того що спостерігалось на рис. IV.9-10 за аналогічних умов тунелювання. Як і раніше, найбільш вірогідним поясненням такої “невидимості” є відсутність вільних електронних станів вісмутових адсорбатів в діапазоні 0.5 еВ від рівня Фермі зразка.

Це справедливо як для плівок напорошених на зразок при 300 ºК без додаткового прогріву так і додатково прогрітих до 450 ºК. Отже, на основі наявних експериментальних даних можна зробити висновок про напівпровідниковий характер вісмутових адсорбатів першого атомного шару плівки за умови латеральної ізольованості осередків адсорбату із розмірами за порядком величини до 10 нм. Окрім цього, рис. IV.11е також засвідчує 2D наноструктуризацію в непрогрітому (на відміну від рис. IV.4б,7б-в,10) зразку, проте із більш розгалуженою геометричною формою нано-острівців Bi. Критерієм наноструктуризації є наявність острівців 1-го атомного шару адсорбату із латеральними розмірами в діапазоні одиниць нанометрів, що є ізольованими один від одного (відстань порядку декількох нанометрів).

При досягненні покриття вісмутом порядку 1 МШ стає можливим одержання СТМ зображень при досить низьких тунельних напругах (±0.05 В), що підтверджується рис. IV.11в,є. Це свідчить про наявність достатньої густини як вільних, так і зайнятих електронних станів в безпосередньому околі рівня Фермі, тобто про металічний характер електронних властивостей поверхні 1 МШ Bi/Ge(111). Важливо зауважити, що спроби одержання тунельного струму із прикладеними тунельними напругами такого ж порядку завжди спричиняли зіткнення вістря зі зразками зображеними на рис. IV.9,10,11а,б,д,е. Це є зрозумілим наслідком напівпровідникового характеру поверхні Ge(111)-c(2×8) та наявності на ній забороненої зони [255]. На відміну від цього, зразок, що зображено на рис. IV.11в,г,є,ж характеризується майже неперервною плівкою. Ця обставина дозволяє безперешкодний рух носіїв заряду в площині плівки, що очевидно цілком узгоджується з її металічними електронними властивостями. Порівнюючи СТМ зображення у вільних та зайнятих станах рис. IV.11в,є (одна ділянка поверхні, ±0.05 В) або рис. IV.11г,ж (інша ділянка поверхні, ±2 В) можна помітити однозначну відповідність усіх основних поверхневих особливостей на різних рівнях висоти, таких як невеликі прогалини в 1-му атомному шарі плівки, або ж зародки 2-го шару (див. переріз ж1). Ця відповідність є додатковим свідченням на користь того, що на

одержаних зображеннях домінує саме топографія поверхні, а не ефекти електронних станів.

На рис. IV.11г,є досить чітко проглядається локальна впорядкованість у вигляді регулярних паралельних смуг (див. перерізи є1 та є2, відстань між сусідніми смугами дорівнює 0.72±0.05 нм). Це значення узгоджується із тим, що спостерігається для подібної смугастої структури 1 МШ Sb на Ge(111) [109]. Автори останньої роботи показали, що атоми Sb є лише трохи зміщеними по відношенню до високосиметричних місць адсорбції над атомами Ge, які в свою чергу займають положення майже ідентичні до нереконструйованої площини Ge(111). Таким чином, у моношарі атомів стибію формується надструктура 2×1 зигзагоподібних атомних ланцюжків, які на СТМ зображенні виглядають як набір періодичних паралельних смуг у кристалографічному напрямку [1$\bar{1}$0]. Відстань між центрами сусідніх ланцюжків дорівнює 0.69 нм, що досить непогано узгоджується зі спостережуваним у нинішній роботі візерунком паралельних смуг на рис. IV.11г,є.

IV.2.2. Атоми Bi вбудовані у поверхневу кристалічну гратку Ge(111)

Детальний аналіз вищенаведених СТМ даних виявляє достатньо складну та нетривіальну електронну структуру вісмутових адсорбатів на германієвій підкладинці. В той же час, суттєві локальні неоднорідності яскравості при різних тунельних напругах є також помітними і на ділянках підкладинки не зайнятих адсорбатом. Виникає питання, чи пов’язані такі неоднорідності виключно з дефектами реконструкції чистих ділянок поверхні Ge(111), як було продемонстровано в підрозділі III.2, чи все ж таки вони виникають внаслідок присутності атомів Bi. Для його з’ясування дослідимо за допомогою СТМ еволюцію прогрітої до 450 ºК поверхні Ge(111) зі зростанням вісмутового покриття від 0 до 0.25 МШ. На рис. IV.12 наведено СТМ зображення із атомною роздільною здатністю відповідних поверхонь у вільних та зайнятих станах.

На рис. IV.12а-б наведено СТМ зображення у вільних та зайнятих станах однієї й тієї самої ділянки поверхні чистої підкладинки. Цю ділянку було

спеціально обрано так, щоб вона містила велику кількість дефектів, в результаті одночасно спостерігається регулярна реконструкція c(2×8) на більшій частині площі

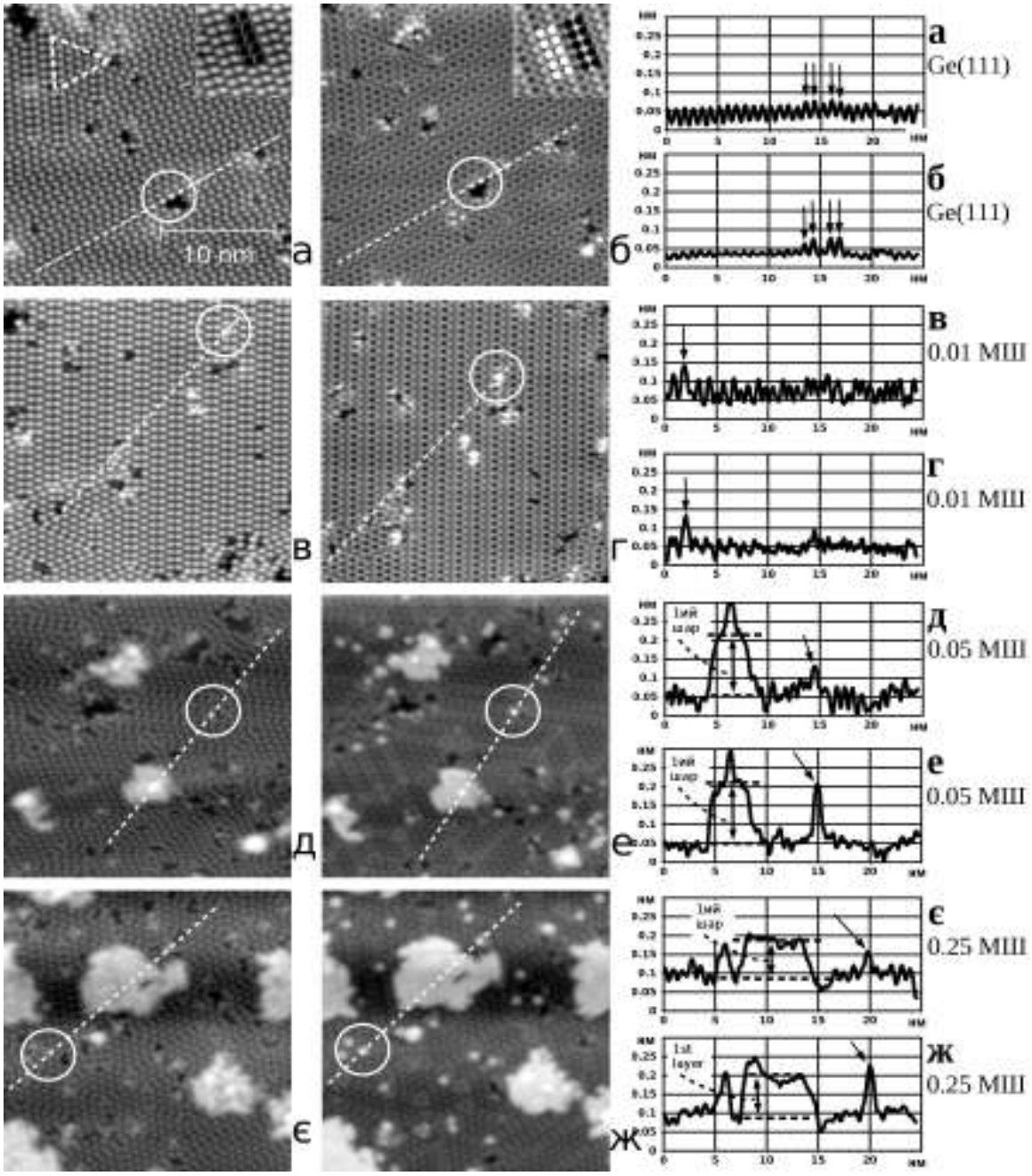

Рис. IV.12. СТМ зображення поверхні Ge(111) розміром 25 × 25 нм в атомарно чистому стані (а,б) а також після прогріву (450 ºК протягом 10 хв) напорошених при T = 300 ºК різних субмоношарових кількостей Bi: (в,г) 0.01, (д,е) 0.05, (є,ж) 0.25 МШ. Зображення одержано в режимі сталого струму, рівного 0.3 нА. Тунельна напруга на зразку: а,в,д,є: +2; б,г,е,ж: -2 В. Праворуч подано поперечні перерізи висота-відстань уздовж штрихових ліній на відповідних зображеннях.

зображення, невеликі домени 2×2 (окреслено білим штриховим трикутником) а також різноманітні одиночні та групові поверхневі вакансії. Базова структура Ge(111)-c(2×8) складається з т.зв. ад-атомів та рест-атомів, що обговорювалось досить детально в підрозділі III.2.2. Їх схематично позначено відповідно чорними та білими зафарбованими колами на вставках розміром 6 × 6 нм в правих верхніх кутах зображень IV.12а-б, причому у вільних станах проявляються лише ад-атоми, а у зайнятих станах є помітними як ад-атоми так і рест-атоми [247]. На чистій поверхні германію деякі ад-атоми або рест-атоми можуть виглядати яскравішими за решту, якщо вони знаходяться поблизу дефектів, наприклад вакансій або міждоменних границь [256]. На СТМ зображеннях атомарно гладеньких ділянок, одержаних в режимі сталого струму, більша яскравість означає вищу локальну густину вільних або зайнятих електронних станів. Так, на рис. IV.12а-б вирізняються чотири атоми, що прилягають до групової вакансії. Їхні положення позначено чорними стрілками на поперечних перерізах праворуч від зображень, а на самих зображеннях відповідну ділянку окреслено білим колом. Оскільки в околі групових вакансій періодичність ідеальної кристалічної структури поверхні є порушеною кардинальним чином, не дивно, що це тягне за собою й відхилення від ідеальної просторової періодичності в розподілі густини електронних станів. Це і є причиною більшої яскравості відмічених стрілками атомів Ge. На зразках, що були прогріті після нанесення вісмуту на поверхню (0.01, 0.05, 0.25 МШ – рис. IV.12в-ж) присутні атоми, що є суттєво більш яскравими за оточення як у вільних так і у зайнятих станах. Такі атоми відзначено стрілками на поперечних перерізах, а їхнє місцезнаходження на зображеннях окреслено білими колами. При наявності вісмуту в кількості 0.05 (рис. IV.12д-е) та 0.25 (рис. IV.12є-ж) МШ, на зразку також присутні й острівці першого шару адсорбату, що можуть слугувати відповідним репером висоти. Загалом можна стверджувати, що на рис. IV.12 є присутніми одиночні атоми із більшою яскравістю аніж у оточення на всіх зображеннях у зайнятих станах (б,г,е,ж), а також на зображеннях у вільних станах у разі присутності вісмуту (в,д,є). Детальний аналіз рис. IV.12а та багатьох інших

зображень чистої поверхні Ge(111) не виявив ніяких об'єктів атомного масштабу, що виглядали б яскравішими за оточення при напругах як - 2 так і + 2 В на зразку. Це дає підстави асоціювати такі об'єкти із атомами Bi, що заміщують атоми Ge в реконструйованій поверхневій кристалічній гратці, іншими словами, із атомами Bi вбудованими у зовнійшній атомний шар підкладинки. При цьому, зображення IV.12д-ж дозволяє порівняти їх із адсорбованими атомами Bi першого шару плівки. Слід зазначити, що ретельний аналіз багатьох СТМ зображень непрогрітих субмоношарових плівок Bi на Ge(111) не виявив жодного вбудованого атома Bi. Це дозволяє стверджувати, що при T = 300 ºK вбудовання атомів Bi у зовнішній атомний шар підкладинки Ge(111)-c(2×8) не відбувається, а натомість вимагає термічної активації при T = 450 ºK.

Характерною особливістю просторового розподілу густини вільних електронних станів в системі Bi/Ge(111) є суттєві неоднорідності, які виглядають по різному в залежності від енергетичного діапазону тунелюючих електронів, що проілюстровано на рис. IV.13. Це проявляється особливо наочно, якщо розглядати серію зображень незмінної ділянки із невеликим приростом позитивної напруги на зразку (її значення подано у лівому нижньому кутку кожного зображення на рис. IV.13). Тут, в діапазоні від ±0.7 В до ±2.1 В з кроком ±0.1 В зображено ту саму ділянку поверхні, що й на рис. IV.12є-ж для випадку лише двох тунельних напруг ±2 В. Аналогічно, як і на рис. IV.9 та IV.10 для значно більшого кроку напруги, тут також спостерігаємо майже повну незмінність зображення вісмутового острівця у всьому діапазоні від'ємних напруг. В той же час, зображення при додатній напрузі залежить досить суттєво від її абсолютного значення. При цьому, малий крок напруги дозволяє плавно відслідковувати просторовий розподіл вільних станів у площині острівця, які беруть участь в тунелюванні. Загальна тенденція полягає в тому, що зі зменшенням позитивної напруги на зразку (тобто зі звуженням енергетичного інтервалу тунелювання ближче до рівня Фермі), в межах острівця поступово з'являються ділянки де вільні стани відсутні. При збільшенні площі таких ділянок острівець фрагментується, причому в утворених "прогалинах" можна

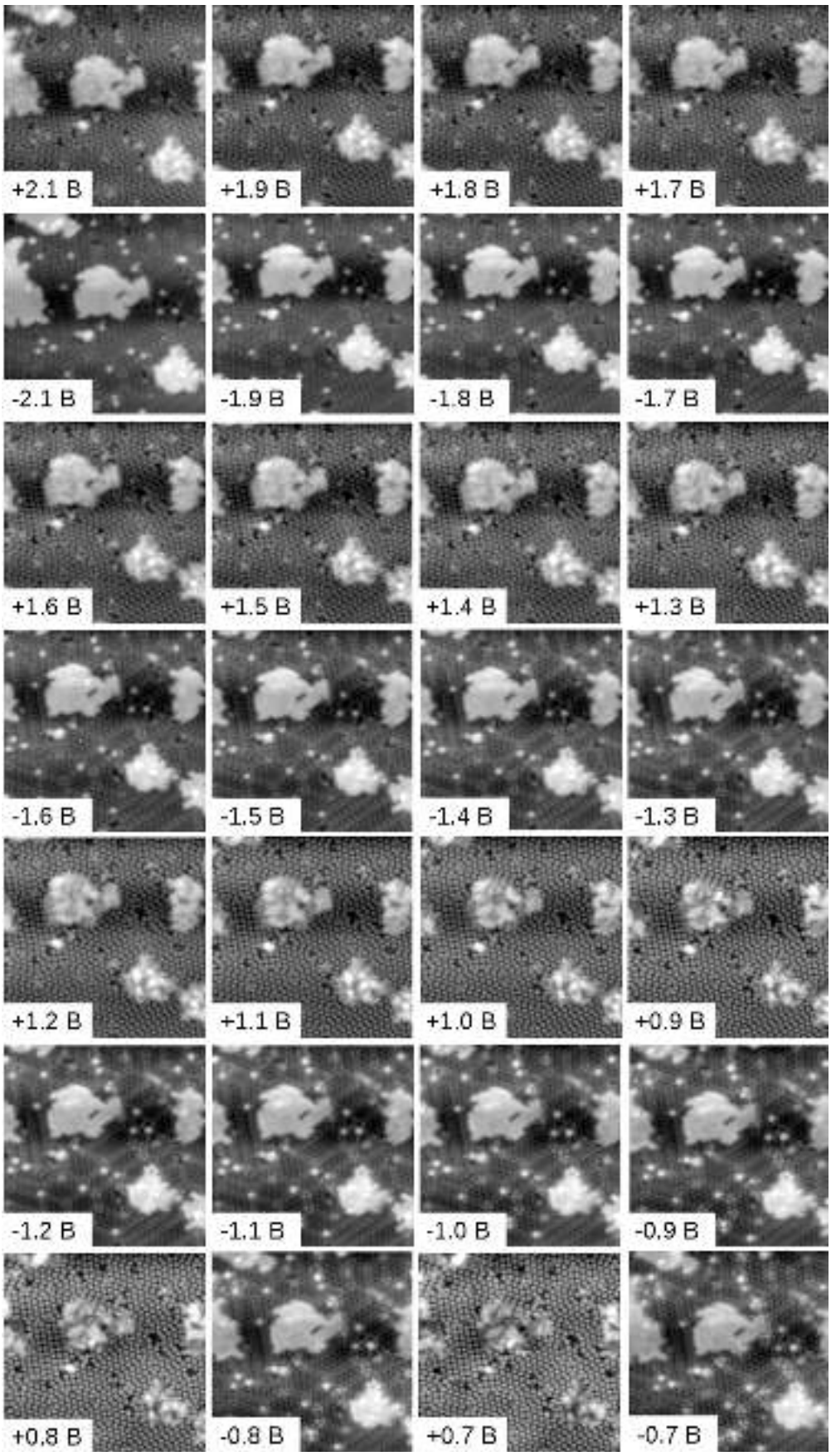

Рис. IV.13. СТМ зображення (25 × 25 нм) однієї й тієї самої ділянки поверхні Bi/Ge(111) при сталому тунельному струмі (0.3 нА) та різних напругах на зразку.

розгледіти деталі атомарної структури, характерної для сусідніх непокритих вісмутом ділянок реконструйованої поверхні германію (ефект прозорості). З метою уникнення ризику пошкодження вістря, напруга в серії на рис. IV.13 знижувалась лише до 0.7 В, оскільки при подальшому зниженні міг починатися механічний контакт вістря зі зразком, як детально обговорювалося для випадку +0.5 В на рис. IV.10а. Окрім острівців 1-го атомного шару плівки, досить нетривіальну залежність яскравості від тунельної напруги демонструють і деякі окремі атоми верхнього шару германієвої підкладинки. Як вже зазначалося, вони є одиночними атомами вісмуту, що заміщують собою адатоми реконструйованої поверхні Ge(111).

Очевидною є необхідність вироблення чіткого критерію диференціації між вбудованими та адсорбованими атомами Bi на реконструйованій поверхні Ge(111). У найбільш загальному вигляді такий критерій можна сформулювати наступним чином: окремі атоми в структурі поверхні, що виглядають більш яскравими за решту поверхневих атомів Ge при достатньо високих тунельних напругах як у вільних так і у зайнятих станах, проте мають нижчу яскравість у порівнянні із атомами першого шару вісмутової плівки при хоча б деяких значеннях тунельної напруги, слід вважати вбудованими атомами Bi, тобто такими, що заміщують собою ад-атоми Ge в структурі реконструйованої поверхні Ge(111). Ілюстрацією цього принципу є рис. IV.14, де наведено СТМ зображення при різних тунельних напругах однієї й тієї самої ділянки поверхні прогрітого при 450 ºК зразку із 0.05 МШ Bi, що містять як вбудовані атоми Bi так і острівці першого атомного шару вісмутової плівки.

На рис. IV.14а-б необхідною тунельною напругою для однозначної ідентифікації вбудованих атомів Bi є ±2.5 В. Один такий атом відзначено чорною стрілкою на усіх поперечних перерізах рис. IV.14 (на горизонтальній шкалі перерізів він має латеральну координату ~10 нм) а його місцезнаходження на зображеннях окреслено білими колами. Максимальне значення тунельної напруги ±2.5 В у даній серії СТМ зображень, яке є необхідним для ідентифікації вбудованих атомів Bi, є дещо вищим за ±2 В у випадку рис. IV.12. Така відмінність може бути спричиненою

різними конфігураціями вістря-зонду СТМу, що викликають неоднаковий приповерхневий вигин зон під дією електричного поля у зразку [255].

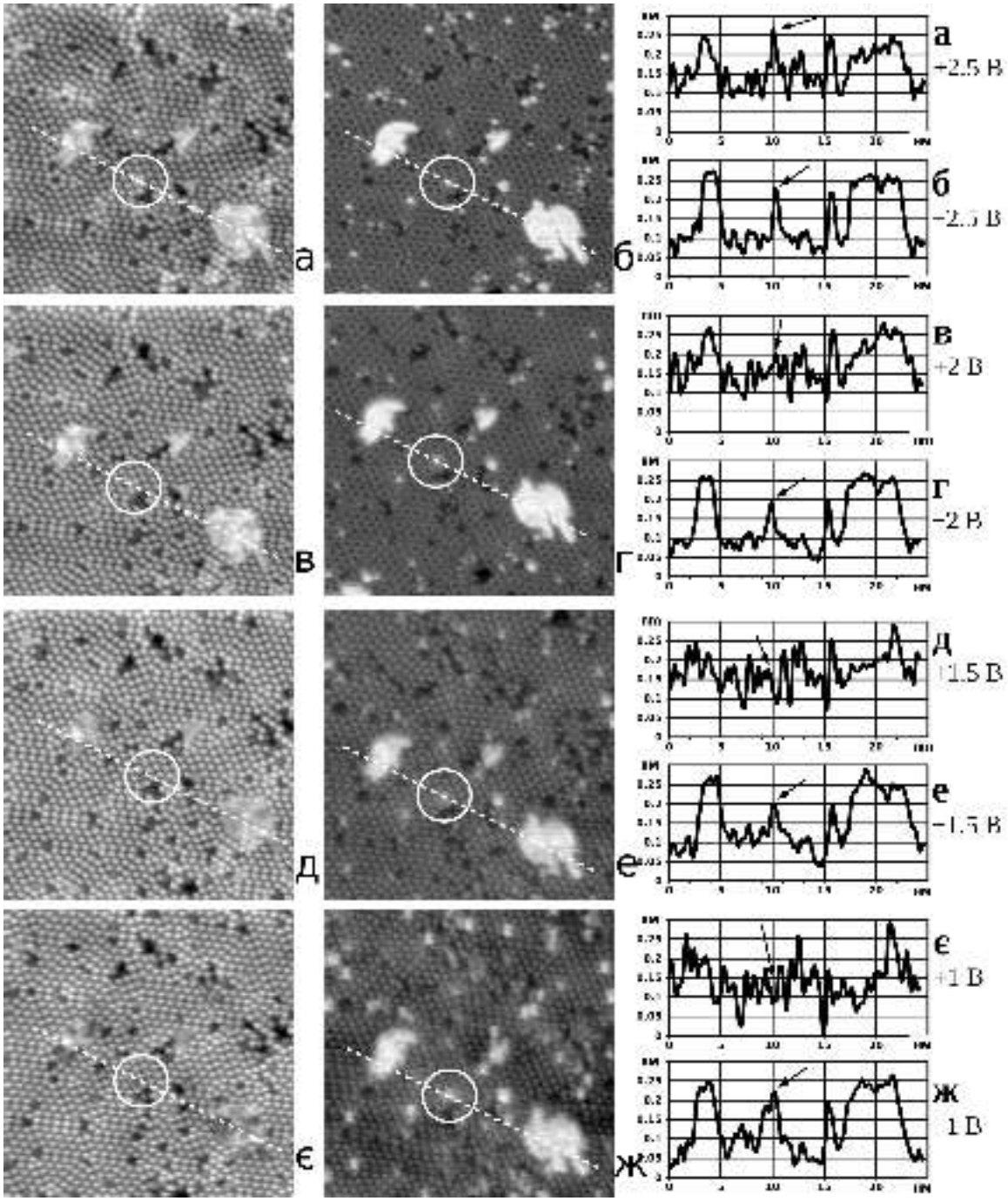

Рис. IV.14. СТМ зображення в режимі сталого струму (0.3 нА) однієї й тієї самої ділянки поверхні Ge(111) розміром 25 × 25 нм після напорошення 0.05 МШ Ві при Т = 300 ºК та прогріву при 450 ºК протягом 10 хв. Тунельна напруга на зразку: а) +2.5, б) -2.5, в) +2, г) -2, д) +1.5, е) -1.5, є) +1, ж) -1 В. Праворуч подано поперечні перерізи висота-відстань уздовж одного й того самого відрізку даної ділянки.

При зменшенні абсолютного значення тунельної напруги від ±2.5 (рис. IV.14а-б) до ±2 (рис. IV.14в-г), ±1.5 (рис. IV.14д-е) та ±1 (рис. IV.14є-ж) В, відмічений чорною стрілкою вбудований атом Bi проявляється на зображеннях у зайнятих станах все так само більш яскраво, аніж оточуючі його атоми Ge, проте менш яскраво, аніж острівці першого атомного шару вісмутової плівки. В той же час, у вільних станах цей атом виглядає ідентично до сусідніх атомів Ge на рис. IV.14в, або навіть менш яскраво на рис. IV.14д,є. Це означає, що вбудовані атоми Bi мають меншу густину вільних станів ближче до рівня Фермі аніж сусідні атоми реконструйованої поверхні Ge. Ця властивість спостерігалась вище також і у атомів Bi адсорбованих на площині атомів Ge і у цілістних острівців адсорбату, тобто може вважатися загальною властивістю атомів Bi, що формують хімічні зв'язки із атомами Ge. Цікаво, що наприклад рис. IV.14є, якщо його розглядати окремо, а не в серії із зображеннями при інших тунельних напругах, взагалі може навести на думку про відсутність адсорбатів на поверхні.

IV.2.3. Нано- та електронна структура Bi/Ge(111) – заключні ремарки

В даному підрозділі вивчено електронні властивості вісмутових плівок на Ge(111) для покриття до 1 МШ. Наведені експериментальні дані наочно демонструють складну залежність локальної густини електронних станів від енергії для таких об'єктів як одиночні атоми Bi вбудовані у верхній атомний шар реконструйованої германієвої підкладинки, одиночні атоми Bi адсорбовані на германієвій підкладинці, ізольовані кластери або острівці 1-го моношару вісмутової плівки, суцільний 1-ий моношар плівки Bi на Ge(111). В літературі можна знайти теоретичні розрахунки та експериментальні фотоемісійні дослідження електронної структури лише для випадку поверхнево однорідної фази, що складається з T4-тримерів та в якій присутній дальній порядок: (1 МШ)-"milkstool"(√3×√3)-Bi/Ge(111) [111-112]. Таку поверхневу фазу вісмуту було також одержано і в даній дисертаційній роботі (див. підрозділ IV.1) після прогріву до 450 ºК, проте не менш цікавим виявляється 1 МШ Bi без дальнього порядку, що утворюється при

напорошенні на підкладинку при 300 ºК. Згідно результатів даного підрозділу, такий моношар складається із просторово неузгоджених доменів зигзагоподібної надструктури 2×1 розмірами в діапазоні одиниць нанометрів. Металічний характер такого вісмутового моношару очікує на своє розрахункове підтвердження у майбутньому.

Аналогічно й напівпровідниковий (тобто із наявною щілиною в енергетичному спектрі електронних станів) характер ізольованих острівців 1-го моношару Bi на Ge(111) має бути підтверджено майбутніми теоретичними розрахунками з перших принципів. Одержані в даному підрозділі експериментальні дані не залишають сумнівів в напівпровідникових властивостях таких адсорбатів, проте залишається багато уточнюючих запитань, пошук відповідей на які може стати предметом подальших досліджень. Зокрема, точне визначення ширини забороненої зони вимагає: теоретично – розрахунків із перших принципів електронної структури атомів Bi на Ge(111), для різних геометричних конфігурацій адсорбат-підкладинка, експериментально – додаткової технічної реалізації методики сканувальної тунельної спектроскопії. Останнє передбачає одержання тунельних спектрів (вольтамперних характеристик: тунельний струм як функція тунельної напруги) із незмінним взаємним розташуванням вістря та зразку [257]. Виходячи з форми тунельних спектрів, можна було б прямо визначати ширину забороненої зони вісмутових острівців, а у разі наявності їхньої просторової прив'язки, взагалі одержувати функцію розподілу по енергіям локальної густини електронних станів для острівців різного розміру (від одиночних атомів до розмірів насичення металічних властивостей) та різноманітних геометричних форм (причому просторово селективно з атомною роздільною здатністю в площині острівця).

В даній дисертаційній роботі не було технічної можливості вимірювання тунельних спектрів, тому єдиним методом одержання спектроскопічної інформації залишалося одержання серій СТМ зображень незмінної ділянки поверхні із малим кроком тунельної напруги. Це, однак, накладало обмеження на доступний діапазон енергій, адже тунелювання при абсолютних значеннях напруги менше 0.5 В було, як

правило, нестабільне. Таким чином, було можливим візуалізувати розподіл електронних станів на віддалі більше за 0.5 еВ від рівня Фермі, в той час як більш близькі до нього стани (причому найбільш цікаві з точки зору переходу від напівпровідникового до металічного спектру) залишались недослідженими.

Висновок про вбудовування атомів Bi у верхній атомний шар підкладинки також потребує підтвердження теоретичними розрахунками. Критерієм вірності даного висновку має бути, очевидно, подібність експериментальних СТМ зображень одержаних в цьому розділі (при всіх можливих значеннях тунельної напруги) та розрахованих із перших принципів відповідних модельних СТМ зображень одиночного атома Bi в положенні ад-атома реконструйованої поверхні Ge(111). Варто зауважити, що вбудовання Bi у реконструйований атомний шар германієвого зразка є по суті технологічним рецептом створення дельта-легованих напівпровідникових структур, а відтак, є практично важливим. Верхній реконструйований атомний шар характеризується атомною густиною меншою аніж для площини Ge(111) в об'ємі кристалу, що й уможливлює вбудовування атомів Bi, в той час як проникнення останніх на більшу глибину не відбувається внаслідок нерозчинності вісмуту в германії. Отже, використовуючи епітаксію, виникає принципова можливість наростити плівку напівпровідникового матеріалу, використовуючи таку германієву поверхню як підкладинку, що приведе до "замуровування" атомів Bi в планарній області одно-атомної товщини, подібно до аналогічної концепції дельта-легування вісмутом кремнію [258].

Висновки до розділу IV

1. За допомогою СТМ на атомарному рівні досліджено ріст плівки Bi на Ge(111), визначено режим росту як режим Вольмера-Вебера на початковій стадії із подальшим відхиленням від стандартних режимів росту.

2. В системі адсорбат-підкладинка Bi/Ge(111) ідентифіковано та експериментально реалізовано режими спонтанної 2D та 3D наноструктуризації, мікроструктуризації,

спонтанного згладжування поверхні плівки а також заміщення атомів Ge одиночними атомами Bi у зовнішньому атомному шарі зразку.

3. Одержано серії вольт-залежних СТМ зображень, що розкривають якісний характер просторово-енергетичного розподілу електронних станів наноструктурованих поверхонь Bi/Ge(111), на основі чого вироблено критерії ідентифікації вбудованих у гратку Ge або адсорбованих поверх підкладинки одиночних атомів Bi, встановлено напівпровідниковий характер 2D острівців Bi та металічний характер суцільного 1-го моношару плівки Bi на Ge(111).

Розділ V

Різновиди наноструктурованого графену на напівпровідникових підкладинках Ge(111) та SiC(0001)

Як було детально показано у пункті I.4.3, безсумнівний науковий та практичний інтерес представляють атомарно різкі інтерфейси між графеном (g-C) та напівпровідником. Такі об'єкти можуть бути унікальними у багатьох фізичних аспектах. Наприклад, в мікро- та наноелектроніці, вони могли б відігравати роль ідеальних контактів Шоткі [259], оскільки шар графену є оптично прозорим (важливо для оптоелектронних перетворювачів), високопровідним (важливо для зменшення рівня енергодисипації та забезпечення функціональності при надвисоких частотах переключення інтегральних схем із характерними розмірами елементів у глибоко субмікрометровому діапазоні [260], хімічно пасивуючим (важливо для уникнення окислення поверхні напівпровідника у повітряному середовищі). Все це спонукає до вивчення таких інтерфейсів, але перш за все до пошуків технологічних рецептів їхнього виготовлення.

Серед можливих напівпровідникових підкладинок, звертають на себе увагу найбільш доступні кремнієві та германієві підкладинки, технології масового виробництва яких із низькою собівартістю надзвичайно добре відпрацьовані. Можна передбачити, що подальший розвиток технологій виробництва напівпровідникових субстратів зробить актуальним також і дослідження атомарно-різких інтерфейсів між графеном та композитними напівпровідниками, як то типів A3B5, A2B4, а також SiC, оксидів металів тощо.

Для випадку елементних напівпровідників, на перший погляд, концептуально найпростішим виглядає утворення початкової атомарно чистої та атомарно гладенької поверхні кремнію із подальшим формуванням на ній графенового шару. Як зазначалося в підрозділі I.2, дослідження взаємодії вуглецю із атомарно-чистою поверхнею кремнію проводилися в рамках перевірки гіпотези про вуглецеву

складову реконструкції Si(001)-c(4×4). Хоча було з'ясовано, що елементарна комірка c(4×4) складається виключно з атомів Si, загальним фактором, який призводить до стабілізації цієї реконструкції є розрихлення поверхні. Останнє досягається взаємодією із вуглецем (або вуглеводневими молекулами чи взагалі іншими адсорбатами без присутності вуглецю) при температурах порядку 600 °C. Конкретно ж у випадку із вуглецем, формування поверхневої наноструктури c(4×4) можна розглядати як початкові етапи проникнення вуглецю у глибину зразка та формування SiC. Те саме буде, очевидно, стосуватись й інших реконструйованих поверхонь кремнію, оскільки факт реконструкції поверхні по суті й означає її певне розрихлення у порівнянні із кристалічною структурою у об'ємі монокристалу, а це якраз і полегшує проникнення вуглецю у глибину зразку. Таким чином, експериментальні підходи до створення графену у надвисокому вакуумі на атомарно чистих реконструйованих поверхнях кремнію є утрудненими. В той же час, можна обгрунтовано сподіватися на успішність подібних підходів у випадку поверхонь германію, оскільки внаслідок нерозчинності в об'ємі германієвого монокристалу вуглець буде вимушено залишатися на поверхні напівпровідника. В рамках цієї концепції, а також як логічне продовження досліджень попереднього розділу, у підрозділі V.1 розглядається система g-C/Ge(111), де орієнтацію підкладинки обрано з точки зору найкращого узгодження симетрії кристалічних граток двох матеріалів. Результати відповідних досліджень було опубліковано автором в роботі [261]. Система Si-C розглядається у підрозділі V.2, причому, спочатку використовується взаємодія необробленої ніяким чином (після внесення зразка в камеру з атмосфери) поверхні кремнію із органічними молекулами при підвищених температурах. Перед початком реакції такі зразки характеризуються наявністю поверхневого природного оксиду, що формується при перебуванні кремнію в атмосфері, але в той же час й ідеальною кристалічною структурою характерною для об'єму монокристалу, що сягає самої поверхні зразку. В якості альтернативного підходу, підрозділ V.2 включає також дослідження підкладинки карбіду кремнію, що звільняє від необхідності турбуватися про недопущення

розчинення вуглецю в об'ємі монокристалу. Наукові результати, які лягли в основу даного підрозділу було опубліковано автором в роботах [262-264].

V.1. Наноструктуризація періодичного вигину 2D площини g-C/Ge(111)

V.1.1. Експериментальна реалізація досліджень g-C/Ge(111)

В даному розділі було використано напрацювання методології одержання чистої германієвої підкладинки, які було описано в підрозділі III.2, а саме, методику відтворюваного одержання атомарно чистої реконструйованої поверхні Ge(111)-c(2×8) у надвисокому вакуумі. Такий стан поверхні зразка слугував відправною точкою нинішніх експериментів. Вибір СТМ, як основної методики дослідження був обгрунтований необхідністю з'ясування, чи буде моношар графену набувати наноструктурованих форм за рахунок взаємодії та неспівпадання сталих гратки між плівкою та підкладинкою.

Навіть якщо атомарно чиста поверхня знаходиться у надвисоковакуумному середовищі, на ній повільно накопичуються забруднення (в основному вуглеводневі молекули залишкової атомсфери вакуумної камери). Після одноденного перебування початково чистого зразка в таких умовах, ці молекули перешкоджали роботі СТМ, оскільки вносили нестабільність в тунельний проміжок між поверхнею та вістрям. Ця проблема могла бути усуненою повторенням повної процедури приготування германієвої поверхні, як і для одержання початкового стану, тобто застосовуючи численні цикли бомбардування іонами та прогрівання. В ролі альтернативи, можна здійснити одиночне прогрівання зразка до 900 ºК (тривалість порядку декількох хв), що й використовувалось в нинішньому підрозділі. Це також вирішувало проблему нестабільності тунельного проміжку, проте невелика частка площі зразка виявлялась вкритою поверхневим шаром із надструктурою, яку до цього часу не було описано в літературі. Зважаючи на переважаючий вуглеводневий характер залишкових газів надвисоковакуумного середовища, виглядає вірогідним, що поява нової структури може бути пов'язана із певною кількістю вуглецевих

адсорбатів, які з'являються внаслідок термічного крекінгу залишкових вуглеводневих молекул. При цьому, на решті (тобто більшій частині площі) зразку спостерігалась атомарно чиста реконструйована поверхня Ge(111) та були відсутні будь-які адсорбати.

Оскільки атмосфера залишкових газів надвисоковакуумної камери є за своєю природою неконтрольованим параметром, було також проведено контрольні експерименти, що не вимагали одноденної витримки початкового зразку в такій атмосфері. Натомість, безпосередньо після приготування атомарно чистої реконструйованої поверхні Ge(111)-c(2×8), її було піддано дії ацетилену (C_2H_2), при тиску 10^{-8} мбар протягом 100 с (експозиція 100 L) та температурі підкладинки рівної 1070 ºК. Такі умови експерименту гарантували осадження вуглецю на зразок, шляхом розщеплення молекул ацетилену при контакті із розжареною поверхнею та вивільнення водню у молекулярному стані. Ці зразки також були досліджені за допомогою СТМ методики, та здійснено порівняння морфології їхньої поверхні із тією, що спостерігалась після вищеописаної процедури приготування із тривалою експозицією у залишковій атмосфері надвисоковакуумної камери.

V.1.2. 2D поверхневий шар на Ge(111)

Цикли іонного бомбардування та прогріву, ідентичні до таких самих в експериментах описаних в підрозділі III.2, давали реконструйовану поверхню Ge(111) з атомарно гладенькими терасами "t" шириною більше, ніж 100 нм, що були розділені одноатомними сходинками "s" (рис. V.1а). Масштаб цього СТМ зображення є надто грубим, що унеможливлює спостереження атомарної структури. Якщо поверхня Ge(111)-c(2×8) залишалась у нашій вакуумній камері протягом тривалого часу (як правило один або два дні), після чого була "очищена" від накопичених залишкових забруднень шляхом однократного прогріву при 900 ºK протягом декількох хв, то зовнішній вигляд певної невеликої кількості поверхневих ділянок змінився досить кардинально (рис. V.1б). В даному випадку, двовимірна (позначено як 2D) гексагональна суперґратка чітко спостерігається на крайній лівій

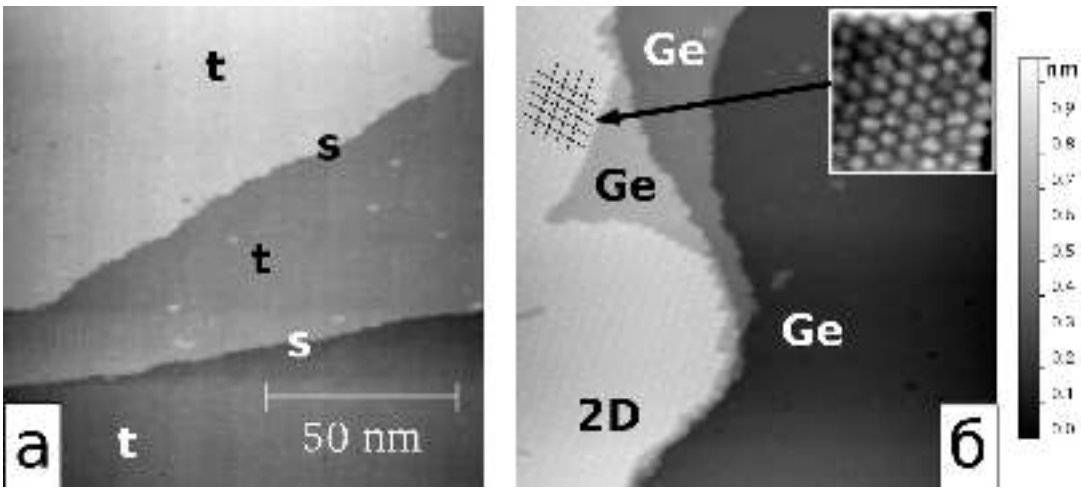

Рис. V.1. СТМ-зображення великого масштабу (поле зору 125 × 125 нм) поверхні Ge(111): а – типова ділянка після повної процедури приготування зразка; б – спеціально вибрана ділянка після повної процедури приготування зразка, витримки в надвисоковакуумній камері та додаткового циклу прогріву до 900 ºК. Чорна сітка та вставка з розміром 25 × 25 нм демонструють нову 2D гексагональну суперструктуру. Праворуч подано шкалу висота–колір, що є спільною для обох зображень. Тунельна напруга на зразку +2 В; тунельний струм 0,3 нА.

терасі при розмірі зображення 125 × 125 нм. В подальшому будемо називати цю структуру 2D поверхневим шаром або ж просто суперґраткою. Для полегшення візуального сприйняття, цю суперґратку підкреслено сіткою чорного кольору у верхньому лівому кутку зображення, а також детально проілюстровано у вставці розміром 25 × 25 нм. Важливо відзначити, що латеральна періодичність 2D поверхневого шару є на порядок більшою за типову міжатомну відстань на чистій поверхні Ge(111).

З метою розкриття деталей будови поверхні в атомарному масштабі, було також одержано СТМ-зображення (рис. V.2) із атомною роздільною здатністю (поле зору 25 × 25 нм). На рис. V.2а продемонстровано репрезентативну ділянку поверхні чистого германію: видно дві атомарно гладенькі тераси та одноатомна сходинка “s”, що їх розділяє. Також видно типові реконструкції поверхні Ge(111): c(2×8), що є основним станом ідеальної поверхні Ge(111) в умовах надвисокого вакууму

(елементарну комірку виділено білою лінією), а також споріднені структури, що з'являються внаслідок наявності дефектів – c(2×4) виділено чорним та 2×2 виділено білим. На відповідному поперечному перерізі, виміряному уздовж чорної штрихової лінії (наведено праворуч від СТМ-зображень на рис. V.2), видно атомарний рельєф чистої поверхні германію, а також одноатомну сходинку, що розділяє верхню та нижню тераси.

На рис. V.2б наведено репрезентативну ділянку із частковим покриттям 2D поверхневим шаром, ідентичним до того, що спостерігався на рис. V.1б. В даному

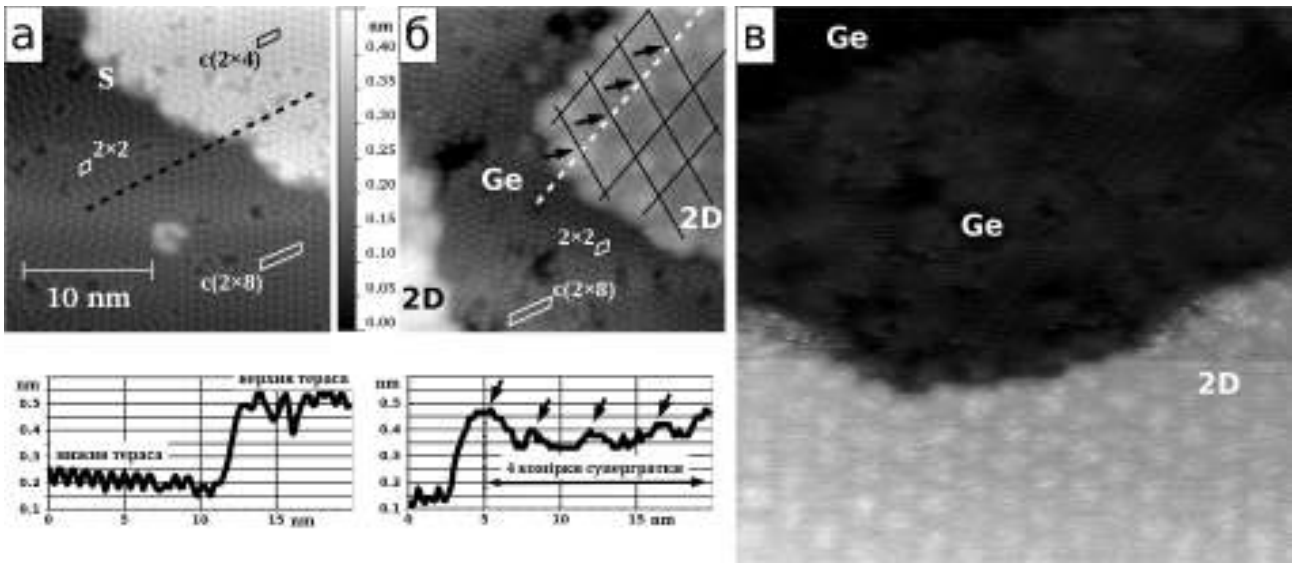

Рис. V.2. СТМ зображення (а,б - 25 × 25 нм, в - 50 × 50 нм) із атомною роздільною здатністю. Тунельна напруга на зразку +2,5 В; тунельний струм 0,3 нА. а) Стандартна чиста реконструйована поверхня Ge(111), окреслено елементарні комірки c(2×8), c(2×4) та 2×2, одноатомну сходинку між верхньою та нижньою сусідніми терасами позначено як "S"; б) поверхня приготована за ідентичною процедурою як і на рис. V.1б, видно появу 2D гексагонального поверхневого шару, окреслено відповідну 2D суперґратку максимумів висоти (сітка чорного кольору). Знизу від СТМ зображень (а-б) подано поперечні перерізи висота–відстань, виміряні уздовж чорної та білої штрихових ліній. в) Поверхня одержана внаслідок експозиції 100 L стандартної чистої реконструйованої поверхні Ge(111) в C_2H_2 при тиску 10^{-8} мбар та температурі 1070 ºК.

випадку, чиста поверхня германію із великою кількістю дефектів знаходиться між двома фрагментами 2D поверхневого шару (в правому верньому та лівому нижньому кутах зображення). Періодичність рельєфу суперґратки підкреслено сіткою, накладеною на зображення у верхньому правому кутку на рис. V.2б. Поперечний переріз уздовж білої штрихової лінії (наведено праворуч від СТМ зображень) виявляє висоту сходинки приблизно 0,3 нм між чистою германієвою підкладкою та 2D поверхневим шаром. Це значення є лише трохи меншим за висоту одноатомної сходинки на даній германієвій підкладці (тобто 0,33 нм) і недвозначно вказує на одноатомну товщину 2D поверхневого шару.

Нарешті, на рис. V.2в наведено СТМ зображення типової ділянки на зразку одержаного після експозиції в ацетилені (100 L при температурі 1070 ºК) атомарно чистого Ge(111), безпосередньо після приготування останнього у надвисокому вакуумі. Аналогічно до рис. V.2б, тут також спостерігаємо на більшості терас сильно дефектну реконструйовану поверхню германію, а на деяких - 2D поверхневий шар. Це спостереження недвозначно вказує на “вуглецеве” походження останнього, адже експериментальна процедура містить достатні умови для термічного крекінгу молекул ацетилену - тобто вивільнення водню у газову фазу та осадження вуглецю в тверду фазу на розігріту поверхню.

З наведених даних можна оцінити основні параметри періодичного рельєфу 2D суперґратки, що спостерігається на певних вибраних ділянках нашого зразка. По суті, це – гексагональна ґратка максимумів висоти (яскравості на зображенні) з елементарними векторами трансляції, що повернуті на 30º відносно елементарних векторів трансляції реконструкцій 2×2, c(2×8) та об’ємної (нереконструйованої) площини Ge(111). На поперечному перерізі V.2б амплітуда вигину 2D поверхневого шару по висоті не перевищує 0,1 нм, що значно нижче за висоту одноатомної сходинки між сусідніми терасами чистої германієвої підкладки (як на перерізі V.2а). Латеральна періодичність розташування максимумів висоти суперґратки становить приблизно 3,8 нм, що є на порядок більшим за типову планарну міжатомну відстань. Важливо відзначити певну нерегулярність форми та

розміщення максимумів висоти 2D суперґратки, що помітно на зображенні та поперечному перерізі V.2б, та ускладнює точне визначення періодичності та амплітуди вигину цієї нової поверхневої структури.

V.1.3. Вольт-залежна СТМ 2D поверхневого шару

Дослідимо однорідну ділянку, вкриту 2D поверхневим шаром. Різні частини рис. V.3 показують одну й ту саму ділянку на поверхні зразка (за винятком невеликих зсувів внаслідок термодрейфу та артефактів п'єзосканера). На рис. V.3а наведено зображення надструктури при напрузі на зразку рівній +3 В. За даних умов тунелювання, суперструктура виглядає аналогічно, як і на рис. V.1б та V.2б, тобто як періодично вигнута гексагональна 2D суперструктура із латеральною періодичністю близько 3,8 нм та амплітудою вигину до 0,1 нм.

Нерегулярна природа суперґратки, яку було помітно на рис. V.2б, проявляється особливо яскраво при помірно низьких тунельних напругах, що продемонстровано на рис. V.3б-д. При +2,5 В (рис. V.3б) кожен максимум яскравості у вузлі суперґратки розпадається на декілька яскравих об'єктів атомного масштабу. Їхня кількість, форма та розташування є випадковими, як демонструють поперечні перерізи в1, е1 та ж1. Зокрема, спостерігаються вузли суперґратки лише з одним яскравим об'єктом або взагалі без жодного такого об'єкта. При цьому слід зауважити, що перехід між різними типами зображень, як між V.3а та V.3б, може відбуватися також і при нижчих тунельних напругах, залежно від стану вістря СТМ (тобто не обов'язково між +3 В та +2,5 В).

Подальше зниження позитивної тунельної напруги до +2 В на рис. V.3в та до +1,5 В на рис. V.3г давало зображення із формою та розташуванням малих яскравих об'єктів, що не збігалися між собою та зображенням на рис. V.3б. Також, на рис. V.3б-г можна помітити певну ґратку атомного масштабу в області мінімумів висоти суперґратки (одну таку область позначено на поперечному перерізі в1). Ця атомна ґратка не має дальнього порядку, а її локальна періодичність є близькою до 0,8 нм, що наряду із її типом симетрії нагадує поверхневу ґратку реконструкції 2×2

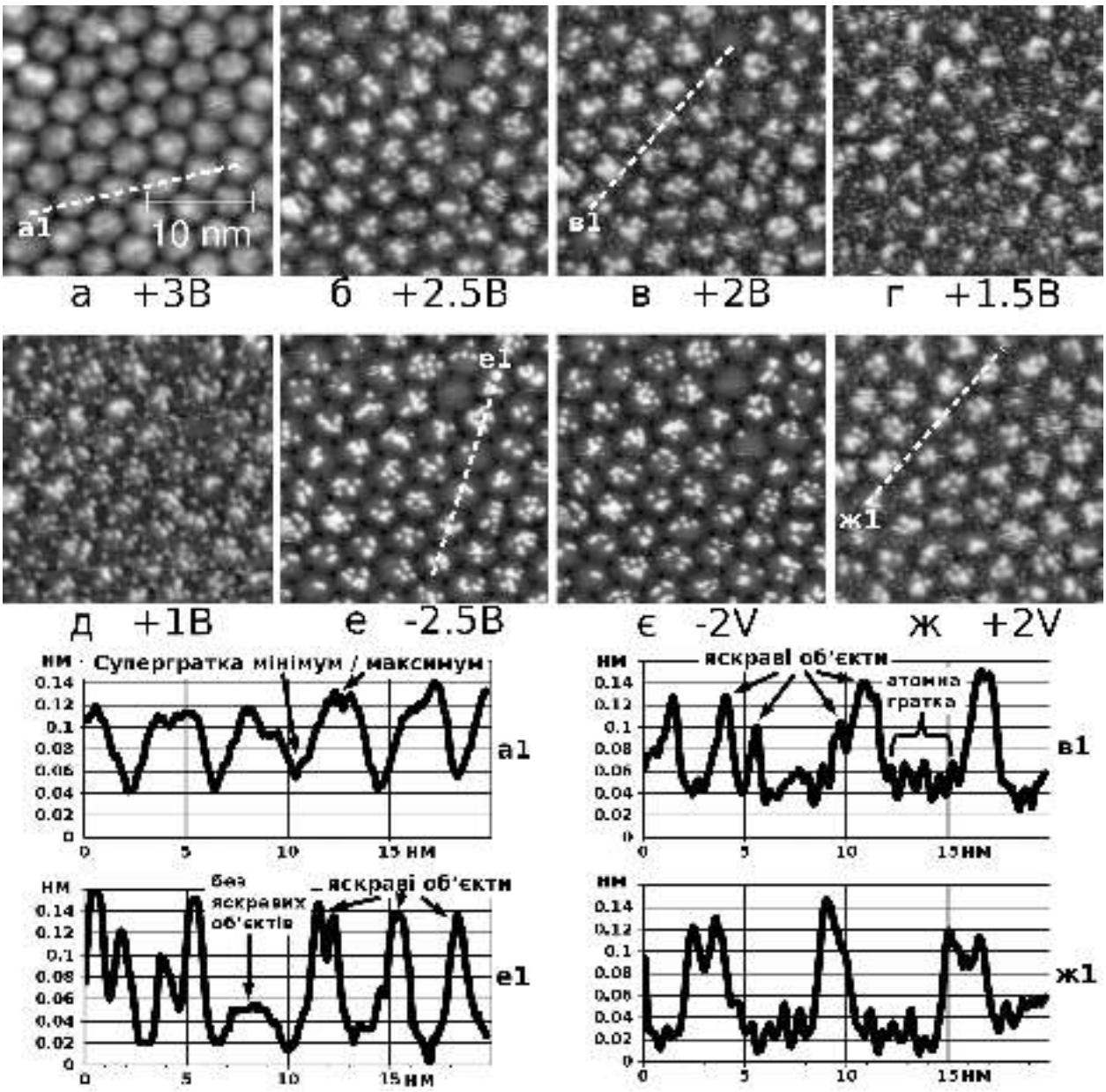

Рис. V.3. СТМ зображення 2D поверхневого шару, одержані при різних тунельних напругах на зразку. Розмір всіх зображень 25 × 25 нм, показано одну й ту саму ділянку поверхні, за винятком невеликих зсувів внаслідок термодрейфу та артефактів п'єзосканера. Тунельна напруга на зразку: +3 (а), +2,5 (б), +2 (в), +1,5 (г), +1 (д), –2,5 (е), –2 (є), +2 (ж) В. Тунельний струм 0,3 нА. Знизу наведено поперечні перерізи, виміряні уздовж відповідно означених штрихових ліній. Перерізи в1 та ж1 було виміряно уздовж фізично ідентичного положення на поверхні.

поверхні Ge(111). На рис. V.3д (+1 В) різноманітні особливості атомного масштабу

на СТМ зображенні є доволі нерегулярними, але їхня яскравість все ще дає змогу розпізнати суперґратку. Через малу відстань між вістрям та поверхнею при тунельній напрузі +1 В (для даної конфігурації СТМ вістря) відбувався механічний контакт із поверхнею (дряпання), що заважало стабільному одержанню зображень.

При негативних тунельних напругах на зразку: –2,5 на рис. V.3е та –2 В на рис. V.3є малі яскраві об'єкти є також присутніми на СТМ зображеннях, при цьому вони виглядають більш різкими та контрастними по відношенню до перепадів висоти (яскравості) суперґратки. Форма та розташування цих об'єктів навколо вузлів суперґратки є різними на зображеннях V.3е та V.3є, також вони не збігаються з тими, що були отримані при позитивних напругах на зразку (V.3б–г). Періодична атомарна ґратка проміж вузлів суперґратки є ледь помітною при негативних тунельних напругах на зображеннях V.3е та V.3є. Цікаво, що повторне одержання зображення при напрузі +2 В (рис. V.3ж), такої ж як і у випадку (рис. V.3в), не дає ідентичної топографії поверхні. В цьому можна переконатись аналізуючи поперечні перерізи в1 та ж1, які було виміряно уздовж фізично ідентичних відрізків на поверхні зразка. Отже, результати нашого вольт-залежного СТМ дослідження свідчать про те, що форма та розташування яскравих об'єктів на рис. V.3б–ж не є специфічними для кожного значення тунельної напруги (іншими словами, для конкретного діапазону енергій тунелюючих електронів), а натомість відображають динамічну природу 2D поверхневого шару при 300 K.

Порівняння рис. V.3в та рис. V.3ж виявляє стабільність атомарної ґратки, що спостерігається між динамічними максимумами яскравості суперґратки, та нагадує Ge(111)-2×2. Такі зображення наводять на думку про реконструйований стан германієвої підкладки під 2D поверхневим шаром. Зокрема, це може бути Ge(111)-2×2 без дальнього порядку, аналогічно до ситуації, яка спостерігається на атомарно чистих ділянках германієвої підкладки (рис. V.2б). Причина невидимості доменів 2×2 при високій тунельній напрузі (рис. V.3а) та їхньої появи при нижчих тунельних напругах (рис. V.3б–г, ж) може полягати в прозорості 2D поверхневого шару для тунелюючих електронів на відповідних ділянках поверхні. Зокрема, мінімуми

висоти/яскравості суперґратки можуть характеризуватись відсутністю або ж доволі низькою густиною вільних електронних станів у діапазоні до 2,5 еВ від рівня Фермі зразка. В такому випадку електрони тунелюють безпосередньо в підкладку, яка і проявляється у відповідних частинах СТМ зображення. Також, подібний ефект “прозорості” вже був зафіксований нами раніше для двовимірних острівців вісмуту нанометрового масштабу на такій самій підкладці Ge(111), див. підрозділ V.2. Слід наголосити на необхідності виваженості при інтерпретації такої “прозорості” як наслідку відсутності електронних станів у певному енергетичному діапазоні (іншими словами локальної забороненої зони), оскільки альтернативне пояснення може полягати в спеціальній формі хвильових функцій електронних станів зразка та вістря, зокрема таких, що випадково будуть давати близький до нуля матричний елемент тунелювання. В разі такого збігання буде усунено пряме тунелювання електронів між вістрям та 2D поверхневим шаром навіть за відсутності забороненої зони в останньому.

Для додаткового підтвердження динаміки суперґратки одержано два СТМ зображення у зайнятих станах однієї й тієї самої ділянки поверхні при незмінній тунельній напрузі (–2,5 В, рис. V.4). Зображення V.4а та V.4б одержані безпосередньо одне за одним, проте поле зору є трохи зміщеним через неможливість повністю позбутися термодрейфу та артефактів п’єзоелектричної позиціонуючої системи в СТМ. Незважаючи на це, геометрична конфігурація межі між ділянкою чистого Ge та 2D поверхневого шару дозволяє однозначну ідентифікацію кожного конкретного вузла суперґратки на обох зображеннях (10 послідовних вузлів відзначено пронумерованими стрілками). Аналогічно до відповідних зображень на рис. V.3, тут також спостерігаються різноманітні яскраві об’єкти атомного масштабу. Детальний аналіз зображень V.4а та V.4б не виявляє жодної подібності в конфігураціях цих об’єктів, зокрема один і той самий вузол суперґратки може або мати певну кількість або не мати жодного такого об’єкта на різних зображеннях (наприклад, 8-й серед маркованих стрілками).

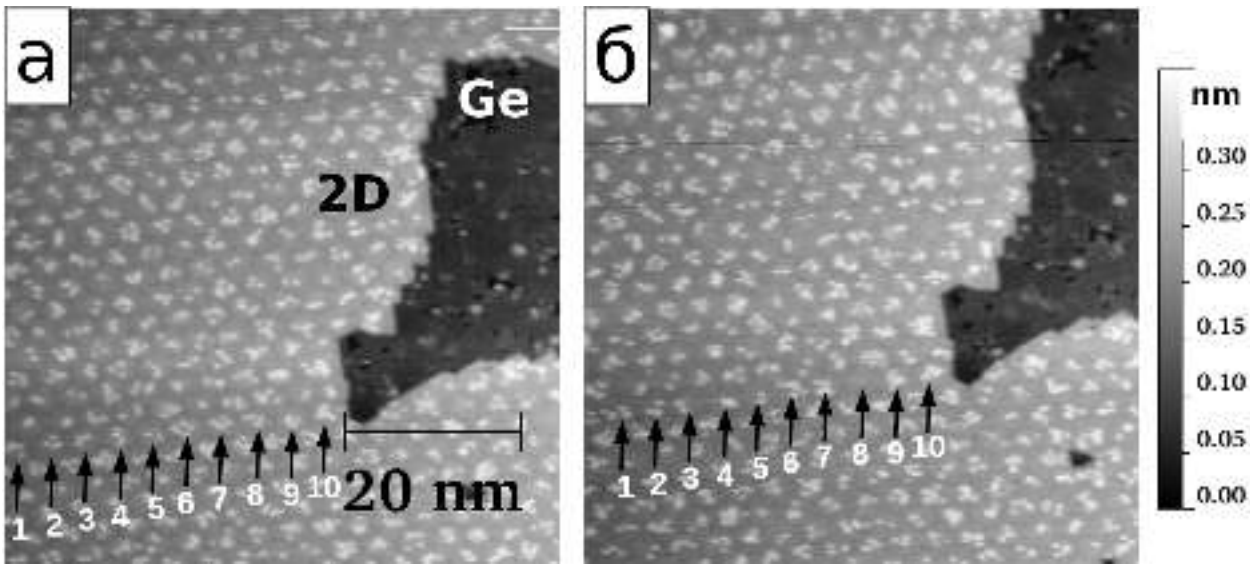

Рис. V.4. Два послідовних СТМ зображення, одержаних на одній ділянці поверхні Ge(111) площею 62 × 62 нм, що включає значну ділянку, вкриту 2D поверхневим шаром. Помітно невеликий зсув між зображеннями (а) та (б), внаслідок термодрейфу та артефактів п'єзосканера СТМу. Тунельна напруга на зразку – 2,5 В, тунельний струм 0,3 нА. 10 одних і тих самих вузлів суперґратки промарковано нумерованими стрілками.

Важливо нагадати, що певна подібність стосовно яскравих об'єктів все ж таки спостерігалась між послідовно одержаними зображеннями на рис. V.3. Це може бути пояснено суттєво різними часовими інтервалами, що спливають між послідовними зондуваннями однієї й тієї ж точки на поверхні зразку у випадках рис. V.3 та рис. V.4 (1 та 10 хв відповідно), оскільки різні площі сканованих ділянок (25 × 25 нм та 62 × 62 нм) вимагають різного часу сканування повного растру. Виглядає логічним, що в разі перебігу певних динамічних процесів стохастичної природи на поверхні зразка (проявом яких є постійна зміна конфігурації малих яскравих об'єктів), із плином часу буде спостерігатися все менше подібності між СТМ зображеннями однієї й тієї самої ділянки поверхні.

Як вже зазначалось, СТМ зображення 2D суперґратки проявляють суттєву залежність від стану зондуючого вістря, що також наочно демонструє й рис. V.5. Тут подано СТМ-зображення у вільних станах однієї й тієї ж ділянки із частковим

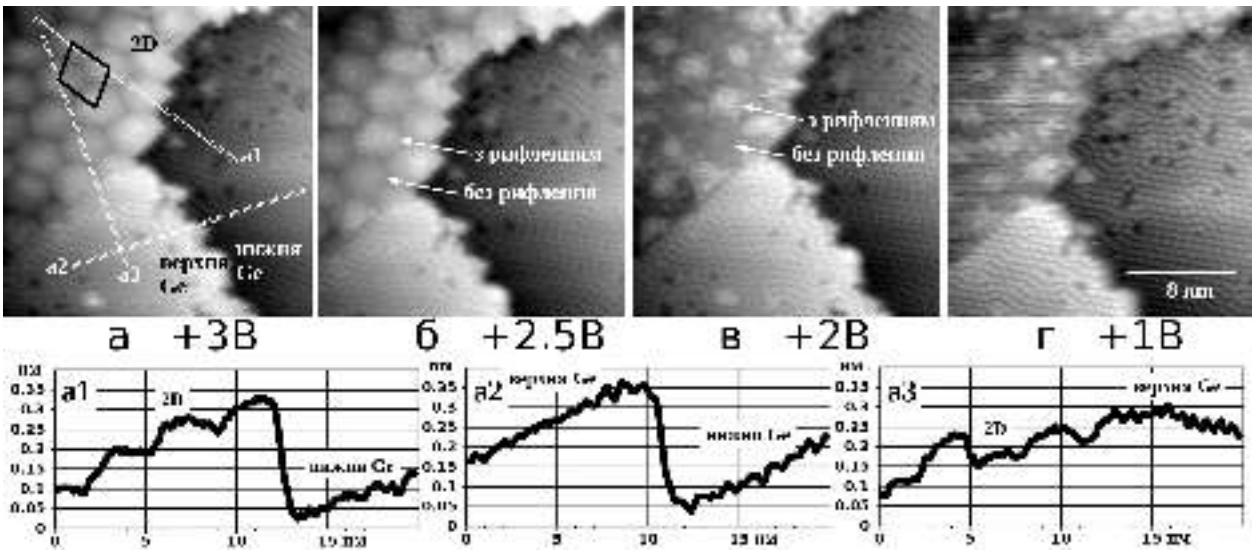

Рис. V.5. СТМ зображення Ge(111) з двома сусідніми терасами (верхньою та нижньою). Нижня тераса є частково вкритою 2D поверхневим шаром, який безпосередньо межує із одноатомною сходинкою. Розмір зображень 25 × 25 нм, помітні невеликі зсуви поля зору внаслідок термодрейфу та артефактів п’єзосканера. Значення тунельної напруги на зразку вказано безпосередньо на кожному зображенні. Тунельний струм 0,3 нА. Знизу наведено поперечні перерізи висота–відстань, виміряні уздовж штрихових ліній на зображенні (а).

покриттям 2D поверхневим шаром при різних тунельних напругах. При +3 В на рис. V.5а, цей шар зображено аналогічно як і при ідентичній тунельній напрузі на рис. V.3а, тобто ми бачимо вигнутий по висоті поверхневий шар, у вигляді гексагонального масиву максимумів висоти із періодичністю приблизно 3,8 нм. Проте при +2,5 В (рис. V.5б) проявляється слабке рифлення, що накладається на основний періодичний вигин поверхні, а вже при +2 В на рис. V.5в, воно стає домінуючим в топографії 2D поверхневого шару. При +1 В на рис. V.5г, коли вістряє є особливо наближеним до поверхні, латеральна роздільна здатність на реконструйованих ділянках Ge(111) є значно кращою, ніж на зображеннях V.5а–в (всі атоми Ge зовнішнього шару, так звані ад-атоми, розрізняються абсолютно чітко), в той час як сканування області 2D відбувається досить нестабільно внаслідок механічного контакту вістря із поверхнею. Настання такого контакту

(фактично шкрябання) при тунельній напрузі порядку +1 В також відбувалось і при одержанні серії зображень на рис. V.3. Цей ефект може бути наслідком малої кількості вільних електронних станів ближче до рівня Фермі в 2D поверхневому шарі, або малого матричного елемента тунелювання, побудованого на його хвильових функціях та хвильових функціях платино-іридієвого вістря-зонда.

СТМ зображення V.5б та V.5в є якісно подібними до V.3б та V.3в, оскільки на них не проявляються малі яскраві об'єкти або ґратка атомарного масштабу. Але рифлення, що спостерігається на зображеннях V.5б та V.5в, та яке є ледь помітним на зображенні V.5а, має імовірно те саме походження, що й малі атомарні об'єкти на рис. V.3. Таке припущення є можливим через нерегулярну конфігурацію рифлення та його відсутність навколо деяких вузлів суперґратки (позначено два вузли: з рифленням та без нього). Різні типи зображень (як на рис. V.3 та V.5) можуть з'являтись завдяки різним станам вістря, що є загальновідомою апаратною невизначеністю в СТМ експериментах, та не піддається практичному контролю.

В поле зору на рис. V.5 потрапляють дві сусідні тераси германієвої підкладки, розділені одноатомною сходинкою, причому нижня тераса є частково вкритою 2D суперґраткою. Остання прилягає до одноатомної сходинки в нижньому лівому кутку зображення, формуючи "однорівневу" межу між 2D поверхневим шаром та реконструйованою поверхнею Ge(111). Ми можемо порівняти три типи границь, шляхом вимірювання відповідних поперечних перерізів на рис. V.5а: між ділянками однієї й тієї самої тераси без та з 2D суперструктурою (а1), одноатомна сходинка на германієвій підкладці (а2), і нарешті границя між 2D поверхневим шаром на нижній терасі та чистою германієвою поверхнею на верхній терасі (а3).

Поперечний переріз а1 підтверджує висоту 2D поверхневого шару над германієвою підкладкою приблизно 0,3 нм, що збігається зі значенням, одержаним з даних рис. V.2b. Це трохи менше за стандартну висоту одноатомної сходинки на реконструйованій поверхні Ge(111), рівної 0,33 нм та представленої як реперний вимір на перерізі а2. Також підтверджується гексагональна періодичність суперґратки рівна приблизно 3,8 нм та амплітуда вигину до 0,1 нм аналогічно до

даних поперечних перерізів на рис. V.2 та рис. V3. Різниця по висоті між 2D поверхневим шаром та чистим германієм для вищої тераси на перерізі а3 становить менше 0,05 нм, що добре узгоджується із висотою сходинок на перерізах а1 та а2.

Частини всіх трьох поперечних перерізів на рис. V.5, позначені як “нижня Ge” та “верхня Ge” є, по суті, контурами атомарно гладенької германієвої поверхні, рельєф якої відображає розташування окремих ад-атомів, що є складовими реконструкцій c(2×8), c(2×4) та 2×2 поверхні Ge(111). Ці ад-атоми погано розрізняються при більш високій позитивній тунельній напрузі (рис. V.5а), проте краще при зниженні тунельної напруги в ряді зображень V.5а-г. Це дозволяє визначити кристалографічну орієнтацію підкладки, зокрема поперечний переріз а3 збігається із напрямом елементарного вектора трансляції в площині Ge(111). На зображенні V.5а виділено елементарну комірку суперґратки, що демонструє кут, рівний 30º, між елементарними векторами трансляції 2D суперґратки та Ge(111). Це спостереження також узгоджується з даними рис. V.2б.

V.1.4. Атомарна модель системи 2D/Ge(111)

Результати, наведені в попередньому пункті, доводять існування певної нової двовимірної (оскільки вона характеризується субатомною амплітудою вигину по висоті менше 0,1 нм) поверхневої структури із гексагональною періодичністю в площині поверхні, рівною 3,8 нм та примітивними векторами трансляції, повернутими на 30º по відношенню до підкладки Ge(111). Такі параметри є кардинально відмінними від усіх відомих раніше реконструкцій c(2×8), c(2×4) та 2×2 чистої германієвої поверхні (111), що негайно піднімає питання про присутність інших хімічних елементів. Вуглець був єдиною домішкою, що вносилася на поверхню нашого зразка із атмосфери залишкових газів нашої вакуумної камери. Це демонструють Оже-спектри на рис. V.6: а – спектр атомно чистої поверхні Ge(111), б – спектр сильно забрудненої поверхні зразка. На рис. V.6а можливо ідентифікувати лише піки, які пов’язані із Оже-переходами в германії, які промарковані відповідним чином: $M_{2,3}M_{4,5}V$, $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$, $L_{2,3}M_{2,3}M_{4,5}$ та $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$.

Якщо зразок витримувався протягом достатнього часу у вакуумній камері, то додатково з'являвся також і KLL Оже-пік вуглецю, що чітко видно на рис. V.6б. При цьому, в спектрі не спостерігається ніяких інших піків, крім пов'язаних із вуглецем та германієм, таким чином доводячи, що вуглець є дійсно єдиним забрудненням поверхні в наших експериментах.

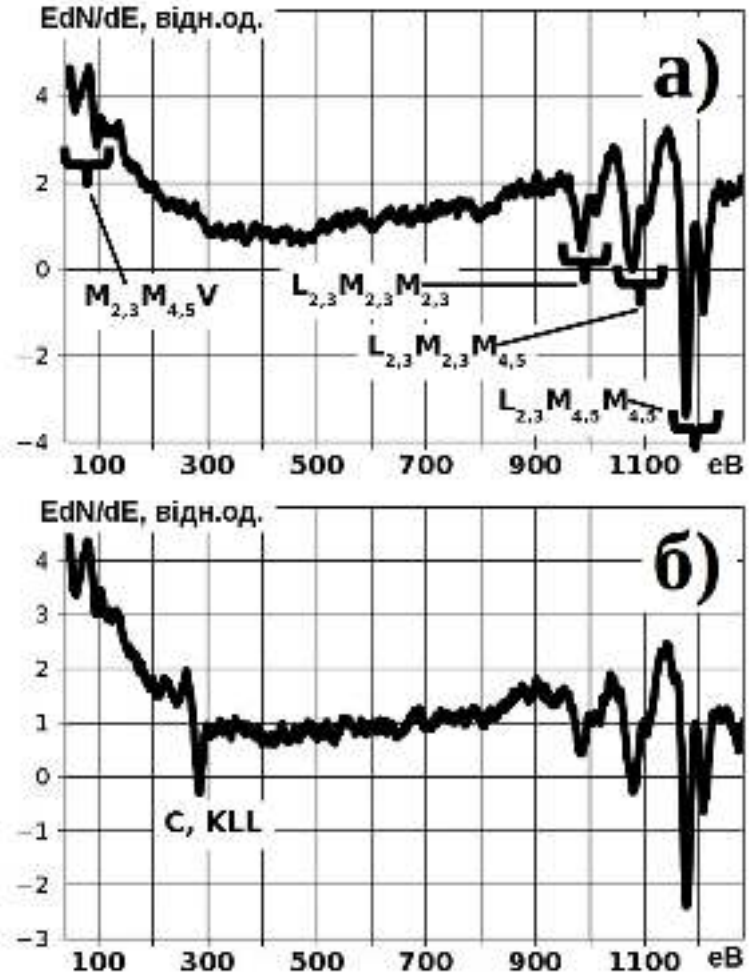

Рис. V.6. Оже-спектри Ge(111) в атомарно чистому стані (а) та із вуглецевим забрудненням (б). Спектри EdN/dE були одержані в режимі аналогового диференціювання. Піки в спектрах промарковано відповідно до ідентифікованих оже-переходів, які збуджувались за допомогою первинних електронів з енергією 3 кеВ.

Час витримки поверхні, необхідний для одержання окремих фрагментів (рис. V.1б та V.2б) був на порядок менший за той, що дає рівень вуглецевого забруднення

як на рис. V.6б. Оже-спектр, одержаний на зразках, зображених на рис. V.1б та V.2б виглядав так само, як і на рис. V.6а. Оскільки накопичення вуглецю є доведеним завдяки рис. V.6б, було зроблено висновок про присутність вуглецю на поверхні у випадках на рис. V.1б та V.2б, проте у кількостях, які дають сигнал в Оже-спектрі нижче рівня шуму реєстраційної апаратури. Така оцінка корелює з невеликою відносною часткою поверхні, зайнятою 2D надструктурою, яка могла бути знайденою лише після перебору великої кількості випадково вибраних поверхневих ділянок на зразку. Також, слід зауважити, що температура прогріву зразка, рівна 900 ºK, узгоджується із можливістю атомів вуглецю інтенсивно дифундувати по поверхні та компактно збиратися в окремих місцях, розділених значними відстанями. Загалом же, результати Оже спектроскопії, представлені на рис. V.6 узгоджуються із результатами експериментів, в результаті яких було одержано поверхню, зображену на рис. V.2в. Варто нагадати, що умови цих експериментів гарантували осадження вуглецю на поверхню зразку, використовуючи в якості джерела молекули ацетилену при температурі поверхні, що гарантували їхній піроліз.

Отже, виходячи із усіх вищенаведених експериментальних даних, ми спостерігаємо 2D поверхневий шар, який має одноатомну товщину (що випливає з висоти його поверхні, рівної 0,3 нм, над германієвою підкладкою), а також є атомарно гладеньким, оскільки амплітуда вигину його поверхні не перевищує 0,1 нм, що значно нижче за висоту одноатомної сходинки. Останнє є формальною підставою для позначення цього шару як двовимірного. Обгрунтовано припускаючи, що клаптики 2D поверхневого шару складаються з вуглецю, буде природно розглядати його як графен (в подальшому позначатимемо його як g-C).

Хоча можливий шар g-C є гладеньким на атомному рівні, він, в той же час, не є абсолютно гладеньким. Субатомна амплітуда вигину до 0,1 нм із гексагонально періодичністю ~ 3,8 нм, що є на порядок більше за типові міжатомні відстані, та нагадує g-C на металічній підкладці у випадку неузгодженості періоду ґраток та сильної взаємодії субстрат–підкладинка (наприклад, g-C/Ru(0001) [144-145]).

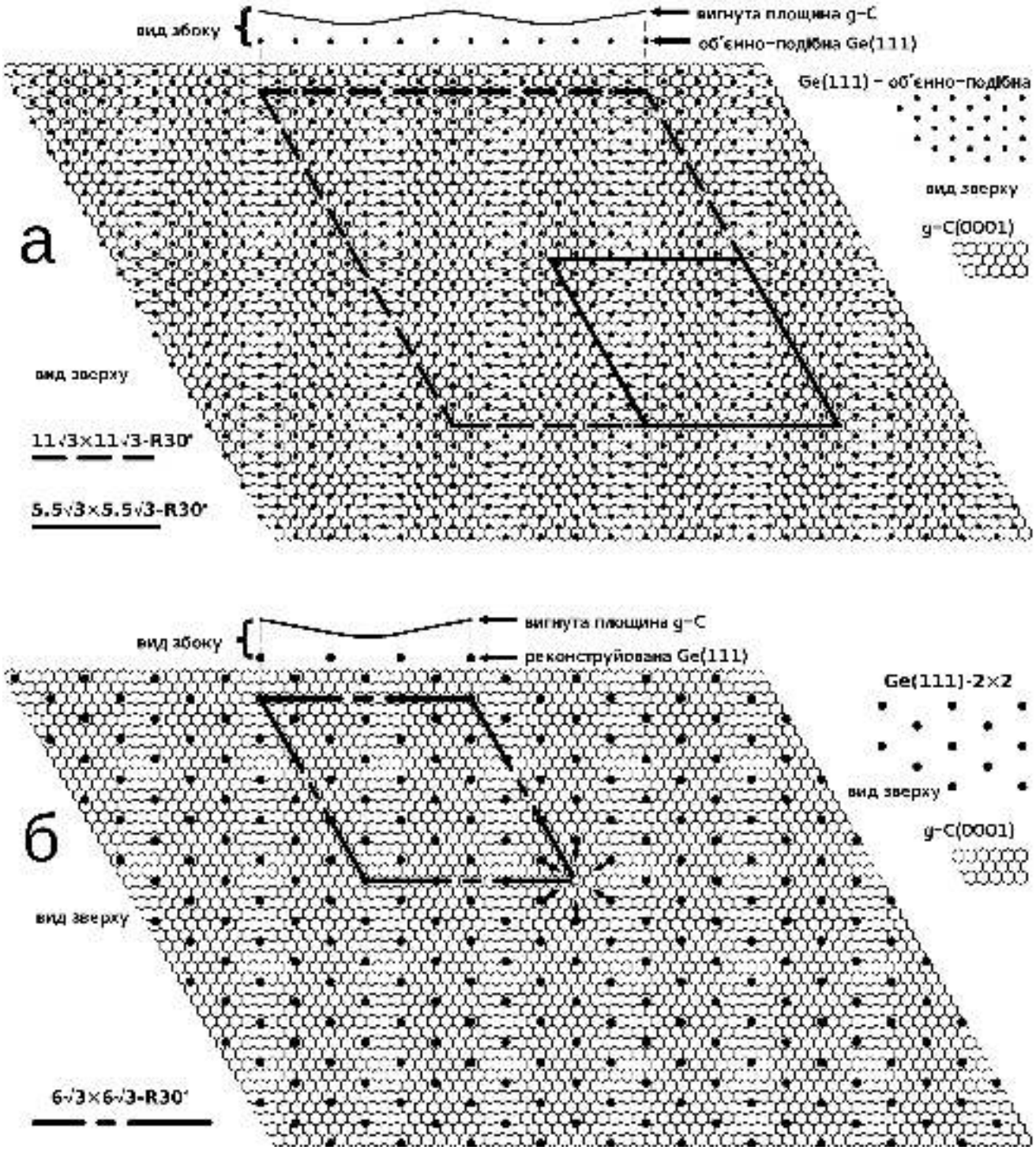

Рис. V.7. Вигляд зверху та вигляд збоку ґратки g-C(0001), накладеної на ґратку підкладки Ge(111) в різних станах: а – нереконструйована об'ємноподібна атомна площина Ge(111); б – Ge(111)-2×2. Вигляди збоку показують рельєф по висоті (якісно, не в масштабі) графенової площини над зовнішніми атомами Ge уздовж елементарних комірок суперструктур.

У такій системі вертикальний вигин виникає внаслідок просторово періодичного

сильного/слабкого зв'язку між графеном та металом, при цьому латеральна конфігурація вигину повторює ґратку збігання між g-C(0001) та Ru(0001). У випадку g-C/Ge(111) ми маємо дві періодичні структури: об'ємно-подібна (нереконструйована) Ge(111) з планарною періодичністю 0,4 нм та g-C(0001) з планарною періодичністю 0,246 нм. На рис. V.7а ці дві кристалічні структури накладені одна на одну, атоми Ge показані зафарбованими чорними малими колами, положення атомів C визначається кутками шестикутників, що складають графенову площину. Згідно з даними рис. V.2б та V.5 суперґратка вигину площини g-C повернута на 30º відносно Ge(111), що в моделі рис. V.7а фіксує напрямок примітивних векторів трансляції g-C(0001) під кутом 30º відносно примітивних векторів трансляції Ge(111).

Модель на рис. V.7а демонструє латерально періодичну атомну геометрію інтерфейсу між g-C(0001) та об'ємно-подібною площиною Ge(111). Якщо в певному місці атом C розташований безпосередньо над атомом Ge, то внаслідок незбігання періодичностей ґраток така ситуація не може бути реалізованою на усій поверхні підкладки. А саме, інші взаємні розташування атомів C та Ge будуть також траплятись в інших місцях, наприклад: центр шестикутника ґратки g-C безпосередньо над атомом Ge підкладки, а також усі проміжні несиметричні варіанти взаємного розташування атомів C та Ge. Всі ці розташування будуть повторюватися із поверхневою періодичністю, ідентичною до ґратки збігання, яка буде визначатися латерально збігаючимися по довжині цілочисельними наборами елементарних комірок підкладки та графену.

Якщо площини Ge(111) та g-C(0001) повернуті на 30º відносно одна одної, то атоми Ge зустрічаються із періодичністю 0,693 нм (комірка R30º) уздовж напрямку примітивного вектора трансляції g-C (напрямок [1000]). Існує надзвичайно точне збігання по довжині між 11-тьма комірками R30º підкладки Ge(111) та 31-єю примітивною коміркою g-C(0001): $11 \times 0{,}693 = 7{,}623$ та $31 \times 0{,}246 = 7{,}626$ (за умови округлення до третього знаку після коми). Довжина сторони комірки R30º дорівнює $\sqrt{3}$ довжини сторони примітивної комірки Ge(111), отже, описане вище збігання

приводить до існування поверхневої структури 11√3×11√3–R30º інтерфейсу g-C/Ge(111). Її латеральна періодичність становить 7,6 нм, що є в 11√3 разів довше за 0,4 нм, тобто за довжину примітивного вектора трансляції в об'ємноподібній площині Ge(111). Величина 7,6 нм не узгоджується із періодичністю супеґратки 3,8 нм, що спостерігається на одержаних СТМ-зображеннях. Це протиріччя можна розв'язати шляхом тривіального арифметичного узгодження інших наборів комірок підкладки та графену. Зокрема, достатньо непогано узгоджуються із графеновою ґраткою 5 або 6 комірок R30º : 5×0,693 = 3,465 та 14×0,246 = 3,444 або 6 × 0,693 = 4,158 та 17 × 0,246 = 4,182. Це означає, що хоча атомна геометрія інтерфейсу g-C/Ge(111) повторюється із дуже високою точністю кожні 7,623 нм, також відбувається і повторення із задовільною точністю лише на половині цієї довжини, тобто на половині суперкомірки 11√3 періоду. Детальний аналіз атомарної моделі на рис. V.7a дійсно засвідчує, що шестикутники в площині g-C з'являються центрованими над атомами Ge не тільки в кутках суперкомірки 11√3 × 11√3–R30º, а також і в її центральній частині та на серединах її сторін. Результуюча супеґратка буде, таким чином, характеризуватися коміркою 5,5√3 × 5,5√3 – R30º (суцільна лінія на рис. V.7a), яка має латеральний період рівний 3,811 нм, що чудово узгоджується із суперґраткою, яку ми спостерігаємо за допомогою СТМ на нашому зразку. Це узгодження є фактично вирішальним аргументом на користь ідентифікації графену!

Хоча нам не вдається розрізнити кристалічну ґратку графену за допомогою СТМ, ми ідентифікуємо її параметри, виходячи з відомих параметрів підкладки та виміряних параметрів (орієнтація та періодичність) конфігурації вигину площини g-C. Концептуально, це є розв'язанням символічного рівняння з одним невідомим: (невідома ґратка) + (відома ґратка) = (суперґратка). Структура інтерфейсу, запропонована на рис. V.7a, є системою плівка/підкладка із величезною неузгодженістю ґраток: примітивні вектори трансляції в площині Ge(111) дорівнюють 0,4 нм, а в площині g-C(0001), відповідно, 0,246 нм. Така неузгодженість, як правило, перешкоджає гетероепітаксійному росту плівки, проте

у випадку графену як матеріалу плівки, такий ріст реалізується завдяки екстраординарній міцності цього 2D матеріалу. Якщо енергія інтерфейсного напруження не є достатньою для розриву шару g-C на окремі атоми або ж молекулярні фрагменти, він буде формуватися на підкладці, зберігаючи свою планарну цілісність. Використовуючи аналогію із різними металічними підкладками можна припустити, що найсильніший зв'язок між графеном та германієм реалізується тоді, коли атом C розташований безпосередньо над певним атомом підкладки. Така геометрична прив'язка є лише припущенням, що мусить бути підтверджено детальними розрахунками ab-initio. Навіть якщо прив'язка найсильнішого зв'язку буде здійснюватися до іншої локальної атомної геометрії інтерфейсу, періодична латеральна зміна останньої (гарантовано незбіганням періодів двох ґраток, накладених одна на одну) буде спричиняти відповідні періодичні зміни сили зв'язку між плівкою та підкладкою. Це повинно спричиняти латерально періодичний вигин площини g-C по висоті, як і спостерігається на СТМ зображеннях та якісно представлено атомарною моделлю інтерфейсу на рис. V.7а (вид збоку). Така ситуація має місце відповідно до СТМ зображень при високій позитивній напрузі на зразку (рис. V.1б, V.2б, V.3а та V.5а).

Реальна структура інтерфейсу може бути більш складною, аніж це наведено на рис. V.7а, де графен накладено на нереконструйовану підкладку Ge(111). Тенденція до реконструкції поверхонь кристалів напівпровідників є загально відомим фактом, проте це відноситься до інтерфейсу напівпровідник/вакуум, в той час як інтерфейс напівпровідник/2D є до цього часу недослідженим в цьому аспекті. СТМ зображення на рис. V.3б–г,ж можуть бути інтерпретовані як такі, на яких спостерігається підкладка Ge(111) в реконструйованому стані під шаром g-C. Це припущення базується на прозорості графену для тунелюючих електронів у відповідному діапазоні енергій, що в свою чергу, мусить бути підтверджено ab-initio розрахунками електронної структури системи g-C/Ge(111). На рис. V.7б ми розглядаємо g-C розміщений на реконструйованій поверхні Ge(111)-2×2, оскільки саме ця найпростіша реконструкція вбачається як імовірний стан поверхні, видимий

на СТМ зображеннях внаслідок ефекту прозорості графену. Окрім об'ємно термінованої площини Ge(111), реконструкція складається з двох додаткових атомних шарів: шар "rest"- та "back-bond"атомів, а також зовнішній шар "ad"-атомів, що вичерпно описано в пункті III.2.2. Заради уникнення перевантаження рисунка, зображеними на рис. V.7б є виключно "ad"-атоми (ад-атоми) Ge – позначені великими зафарбованими чорним колами, позначення ж графену залишається таким самим, як і на рис. V.7а.

На реконструйованій поверхні Ge(111)-2×2, ад-атоми розташовані безпосередньо над атомами об'ємно-термінованого шару, проте із удвічі більш довгим періодом (0,8 нм). Тому, на рис. V.7б, атоми Ge під шаром g-C розташовано удвічі рідше, аніж на рис. V.7а уздовж будь-якого напрямку в площині поверхні. Це не дає можливості будь-яким непарним наборам комірок R30º підкладки Ge(111) брати участь в узгодженні з будь-якими наборами комірок графенової ґратки. В цьому випадку залишається єдина реалістична можливість узгодження, а саме 6-ти комірок R30º : 6 × 0,693 = 4,158 проти 17 × 0,246 = 4,182, яку вже було обговорено в контексті рис. V.7а. В результаті утворюється суперструктура 6√3×6√3–R30º, елементарна комірка якої позначена крапко-штриховою лінією на рис. V.7б. Проте, її періодичність, що дорівнює 4,2 нм, виявляється значно більшою за одержану в експерименті, отже така конструкція не може описувати реальну структуру інтерфейсу g-C/Ge(111).

Слід зауважити, що реконструкція 2×2 поверхні Ge(111) ніколи не спостерігається в ідеальному стані, як зображено на рис. V.7б. Зазвичай вона є сильно дефектною (велика кількість відсутніх ад-атомів), не має дальнього порядку і складається з великої кількості некогерентних доменів. Такий стан поверхні ілюструють СТМ-зображення на рис. V.2,5. В ідеальній реконструкції 2×2 ад-атоми не могли б змінювати своє латеральне положення, оскільки утримуються в положеннях мінімуму енергії, що нав'язуються принципом мінімізації обірваних зв'язків атомів нижчого шару. Ця "стабільність" руйнується, якщо хоча б один ад-атом є відсутнім (наявність адатомної вакансії), що доволі часто зустрічається на

реальній поверхні. Наприклад, якщо один із ад-атомів (позначено незаповненим колом на рис. V.7б) є відсутнім, то сусідні ад-атоми можуть займати не тільки власне його місце, а також будь-які з тих, куди вказують малі чорні стрілки. В разі, якщо в такій ситуації один з ад-атомів змінив своє положення, то з'являються вже інші положення мінімуму енергії для адатомів далі від початкової адатомної вакансії і т.д. Такий сценарій послідовних рухів ад-атомів з одного мінімума енергії на сусідній призведе до утворення стохастичної суміші маленьких доменів c(2×8), c(2×4) та 2×2, аналогічно до того, що спостерігається на ділянках чистої поверхні Ge (рис. V.2б, V.5).

Якщо підкладка дійсно в стані суміші різноманітних доменів, як окреслено вище, то різноманітні ад-атоми можуть займати місця, що або корелюють, або не корелюють, із вузлами "ідеальної" ґратки 2×2 із дальнім порядком, проте в обох випадках зайняті місця будуть збігатися в проекції на площину (111) із вузлами нереконструйованої ґратки Ge(111), як і на рис. V.7а. До такого висновку можна дійти, виходячи з геометрії можливих реконструкцій Ge(111), що вичерпно обговорено в пункті III.2.2. Це означає, що дійсну структуру інтерфейсу можна отримати з рис. V.7а шляхом випадкового вилучення трьох чвертей наявних атомів Ge за умови, що залишені атоми віддалені один від одного як мінімум на 0,8 нм. Оскільки залишені атоми Ge, звичайно ж, залишаються у вузлах ґратки нереконструйованої площини Ge(111), то знову буде формуватися ґратка збігання із коміркою $5{,}5\sqrt{3} \times 5{,}5\sqrt{3} - R30^{o}$, ідентична до рис. V.7а. Її періодичність, рівна 3,811 нм, в $5{,}5\sqrt{3}$ разів більша за довжину (0,4 нм) примітивних векторів трансляції в площині об'ємно-подібної Ge(111).

Розміщення графену на багатодоменній реконструйованій підкладці Ge(111) без дальнього порядку та з певною кількістю адатомних вакансій може також пояснити динамічні зміни, що спостерігались на рис. V.3, V.4. Як було відзначено вище, наявність лише однієї адатомної вакансії уможливлює ланцюг змін положень ад-атомів з нескінченною кількістю результуючих геометричних комбінацій. Стрибки ад-атомів між сусідніми положеннями рівноваги на реконструйованій

поверхні Ge(111) у вакуумі при 300 ºK є надійно встановленим фактом - див. пункт III.2.3. Можна припустити, що такі стрибки можуть також відбуватися і під шаром g-C, при цьому наявність останнього може навіть знизити енергетичний бар'єр між двома сусідніми мінімумами енергії системи ад-атом–підкладка (перебуваючи в цих місцях ад-атом насичує зв'язки трьох атомів нижчого шару, так званих "back-bond" атомів). Результуючі різноманітні локальні атомні геометрії інтерфейсу можуть спричиняти сильні локальні відмінності електронної структури, що на СТМ зображеннях може проявлятися у вигляді малих яскравих об'єктів на фоні плавної довгоперіодної модуляції висоти графенового шару (рис. V.3, V.4). Ця гіпотеза має бути перевірена в майбутніх теоретичних дослідженнях електронної структури інтерфейсу з моделюванням СТМ зображень.

V.1.5. Графен/Ge(111) – заключні ремарки

В даному підрозділі наведені результати дослідження методом СТМ в умовах надвисокого вакууму нової довгоперіодичної 2D поверхневої суперструктури на підкладці Ge(111), що кардинально відрізняється від будь-яких відомих реконструкцій цієї поверхні. При цьому було проведено систематичне дослідження суперґратки нової структури в комбінації з чистими ділянками Ge(111) на одних і тих самих СТМ зображеннях. Останнє дозволило виключити вплив термодрейфу та артефакти п'єзосканера, а також провести калібрування вимірюваних довжин, використовуючи добре відомі та задокументовані міжатомні відстані в площині реконструйованої поверхні Ge(111) в ролі реперу. Остаточний результат спостережень такий: гексагональна суперґратка із періодом 3,8 нм та векторами примітивних трансляцій, розташованих під кутом 30º до векторів примітивних трансляцій нереконструйованої поверхні Ge(111), що найкращим чином відповідає надструктурі $5{,}5\sqrt{3}\times5{,}5\sqrt{3}-R30^{\circ}$. Ця суперструктура є гексагональною ґраткою вигину із субатомною амплітудою. На основі відсутності інших забруднень зразка окрім вуглецю, пропонується модель цієї 2D суперструктури у вигляді шару графену, періодично вигнутого перпендикулярно до його площини згідно з ґраткою

збігання Ge(111) та g-C(0001). Атоми Ge верхнього шару підкладки можуть здійснювати стрибки між великою кількістю доступних положень рівноваги при 300 ºK, призводячи до сильних змін локальної електронної структури, що спостерігається на СТМ зображеннях при різних тунельних напругах. Запропонована атомарна модель потребує підтвердження майбутніми ab-initio розрахунками рівноважної атомарної та електронної структури інтерфейсу g-C/Ge(111), та остаточного підтвердження наявності графену методами раманівської та електронної спектроскопії. Такі експериментальні та теоретичні дослідження вже з'явились в нещодавніх роботах інших авторів. Так, в дослідженнях тертя між графеновим шаром та підкладинокю Ge(111) було відтворено надгратку вигину, причому для двох різних кутів неузгодження: 30º та 2.2º [265]. Також було зафіксовано різноманітні надгратки в порівняльному дослідженні графену на підкладинках різної орієнтації: Ge(001), Ge(110) та Ge(111) [266]. Окрім того, без досягнення атомної роздільної здатності було надійно зафіксовано наявність графену на інтерфейсі C/Ge(111) та вичерпно охарактеризовано його за допомогою цілого ряду спектроскопічних та структурних методик [267]. Нарешті, у зовсім нещодавній роботі [268] на основі інтерфейсу графен/германій було створено надзвичайно ефективний широкодіапазонний фотодетектор, що підтверджує практичну перспективність дослідженої системи 2D провідник / напівпровідник.

V.2. Графен та його наноструктуровані форми в системі Si-C

V.2.1. Експериментальна частина – осадження графену на Si(001) та SiC(0001)

Одним з найбільш бажаних практичних методів одержання графену є хімічно-парове осадження (CVD – chemical vapor deposition), що відкриває шлях до його виробництва у промислових масштабах. Отже, в даній роботі було здійснено спробу застосування цієї методики для осадження графену на кремнієвій підкладинці. Як зазначалося у вступній частині нинішнього розділу, використання кремнієвої підкладинки у атомарно-чистому реконструйованому стані сприяє перемішуванню

вуглецю із кремнієм у приповерхневому шарі зразка, тобто є контропродуктивним у даному контексті. З іншого боку, атомарно різкий інтерфейс графен-напівпровідник передбачає існування атомарно чистої поверхні кремнію безпосередньо під шаром 2D матеріалу. Виходячи з таких обставин було обрано наступний експериментальний підхід: хімічно-парове осадження здійснювалося на поверхню Si(001) без будь-якого попереднього очищення, тобто таку, на якій присутній природній оксид кремнію, в той час як у газовій фазі був присутнім молекулярний водень, який мав би здійснювати зтравлювання оксиду. В якості джерела вуглецю традиційно використовувався ацетилен. Практично, проведення експерименту здійснювалось наступним чином: у реакційну камеру завантажувався не оброблений ніяким чином зразок Si(001), та здійснювалося відкачування до базового тиску 10^{-6} мбар, після чого відбувався напуск суміші (H_2:C_2H_2=10:1) до тиску 10^{-1} мбар та витримка в ній нагрітого зразку протягом 5 хв. Було проведено серію експериментів в діапазоні температур підкладинки від 600 до 1200 ºC.

В експериментах, метою яких було одержання графену на поверхні карбіду кремнію, шляхом сублімації атомів Si у вакуум, використовувалися зразки 4H-SiC(0001). Спочатку, з метою розчинення поверхневого природнього окислу, зразок було оброблено 10%-розчином плавикової кислоти. Після завантаження у надвисоковакуумну камеру із базовим тиском 1×10^{-10} мбар відбувалося повільне знегажування зразка шляхом поступового підвищення його температури до 600 ºC та витримки протягом декількох десятків годин. Приготування вуглецевого шару здійснювалося шляхом короткочасного (декілька хвилин) відпалювання при більш високих температурах аж до ~ 1400 ºC. Окремо, з метою з'ясування можливості реверсу процесу збіднення поверхні SiC на кремній, також проводилося відпалювання зразків із одночасним осадженням атомів Si на поверхню із зовнішнього джерела. В якості останнього використовувалася кремнієва пластинка 20 мм × 4 мм × 0.3 мм, що розжарювалася пропусканням через неї електричного струму (декілька Ампер) до температури, лище дещо нижчої за температуру плавлення кремнію. В результаті сублімації утворювався потік атомів Si від такого

джерела, в той час як поверхня зразку 4H-SiC(0001) розташовувалася на відстані декілька сантиметрів від нього.

Дослідження зразків здійснювалися методами Х-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС) та СТМ після охолодження до кімнатної температури. Методику ХФЕС було реалізовано як із лабораторним джерелом Al K_α (енергія фотонів 1486 еВ) так і використовуючи джерело фотонів лінії U49/2-PGM2 в дослідницькому центрі синхротронного випромінювання Bessy-II (Берлін, ФРН). В усіх випадках, реєстрація фотоелектронних спектрів здійснювалась за допомогою напівсферичного аналізатора енергій електронів електростатичного типу.

V.2.2. ХФЕС поверхонь C/Si(001) та C/SiC(0001)

Досліджуючи хімічний склад поверхні кремнію після її взаємодії із ацетиленом, необхідно перш за все одержати інформацію про такі елементи як вуглець і кремній. Відповідно до цього, на рис. V.8 наведено спектри фотоелектронів емітованих з остівних рівнів Si 2p (а) та C 1s (б). На рис. V.8а в спектрі лінії Si 2p розрізняються три компоненти із суттєво різними енергіями зв'язку, характерними для: чистого кремнію (Si, ~99 еВ), карбіду кремнію (SiC, ~101 еВ), та дво-окису кремнію (SiO_2, ~103 еВ). Зауважимо, що роздільна здатність по енергії була недостатньою для розрізнення спіно-орбітально розщеплення рівня на компоненти Si $2p_{1/2}$ та $2p_{3/2}$. Верхня крива "початкова поверхня" характеризує необроблений ніяким чином кремнієвий зразок, щоб був внесений у вакуумну камеру з атмосфери та не взаємодіяв із ацетиленом. Природньо, що на такій поверхні є відсутніми сліди SiC, натомість бачимо лише емісію від атомів кремнію в об'ємній структурі кремнієвого кристалу, а також емісію від атомів кремнію зв'язаних із атомами кисню (внаслідок наявності поверхневого оксиду, що як відомо, утворюється при перебуванні кремнію в атмосфері). Аналогічний фотоемісійний спектр спостерігається і на зразках, що піддавались дії ацетилену при температурах 600, 800 та 900 ºС, демонструючи відсутність формування

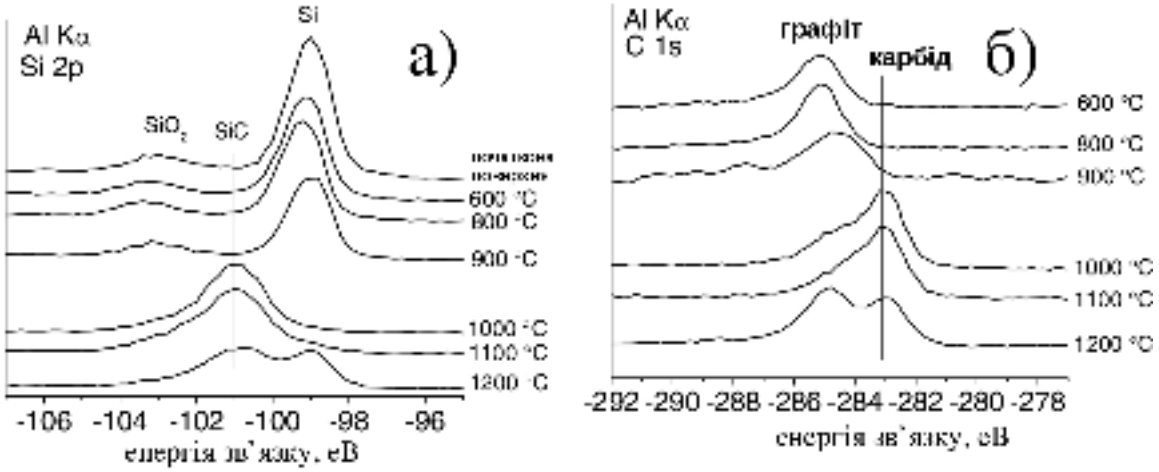

Рис. V.8. Спектри фотоелектронної емісії з остівних рівнів Si 2p (а) та C 1s (б) одержані при опроміненні поверхні Si(001) фотонами Al K_α після взаємодії із C_2H_2 при різних температурах. По вертикальній осі відкладено інтенсивність потоку фотоелектронів у відносних одиницях.

карбіду в даних експериментальних умовах.

Вигляд спектру кардинально змінюється після протікання процесу при температурах починаючи з 1000 ºС. На кривих 1000 ºС та 1100 ºС спостерігаємо єдину домінуючу компоненту емісії від атомів Si зв'язаних із вуглецем, що свідчить про ріст суцільного шару SiC на кремнієвій підкладинці. Після протікання реакції при температурі 1200ºС (найнижча крива на рис. V.8а) з'являється компонента притамана об'єму чистого кремнієвого кристалу, що може свідчити про формування суттєвих просторових неоднорідностей на поверхні зразка (яскраво виражений острівцевий характер плівки SiC, розвиток шорохуватості поверхні внаслідок інтенсивної поверхневої дифузії матеріалу підкладинки, тощо).

Спектри електронної фотоемісії з остовного рівня C 1s, зображені на рис. V.8б, містять дві компоненти із енергіями зв'язку характерними для атомів Карбону в графіті та карбіді кремнію. Ці спектри підтверджують відсутність формування карбіду при температурах 600, 800 та 900 ºС, та його активне формування починаючи з 1000ºС, добре узгоджуючись із даними на рис. V.8а. В той же час, вони свідчать про інтенсивне формування графіту (тобто певної кількості графенових

шарів) при температурах 600, 800 та 900 ºС, ледь помітне формування графіту, а натомість переважне формування карбіду при 1000 та 1100 ºС. Найнижча крива на рис. V.8б, одержана після перебігу хімічної реакції при 1200 ºС, демонструє наявність як графітової так і карбідної фаз, що підтверджує висновок про сильну просторову неоднорідність, а відтак і хімічну негомогенність поверхні зразка після такої обробки.

З метою остаточного з'ясування, чи формується інтерфейс типу графен/кремній, було проведено ХФЕС дослідження зразків після протікання процесу при 800 ºС, тобто такого коли гарантовано утворюється графіт (а отже і графенові шари), проте на цей раз із використанням синхротронного випромінювання. Висока інтенсивність та ступінь монохроматичності останнього давала значно вищі елементну чутливість, спектральну роздільну здатність та співвідношення сигнал/шум аніж із використанням лабораторного джерела, в той час як можливість вибору енергії фотонів дозволяла отримати уявлення про розподіл хімічно різнорідних фаз по глибині. В якості порівняння було також досліджено поверхню одержану внаслідок процесу при 1000 ºС, тобто такого в якому переважно формується не графіт а карбід кремнію. Відповідні спектри емісії з остівних рівнів Si 2p та C 1s наведено на рис. V.9.

На рис. V.9а наведено спектри емісії Si 2p одержані внаслідок опромінення фотонами з енергіями 260 еВ та 1000 еВ. Для певної фіксованої енергії зв'язку збільшення енергії фотона підвищує кінетичну енергію емітованого фотоелектрона, а відтак і ефективну глибину його виходу. Так, на кривій (800 ºС, 1000 eV) спостерігаємо домінуючу компоненту емісії з об'єму чистого кремнієвого монокристалу, натомість, на кривій (800 ºС, 260 eV) присутні в приблизно однаковій пропорції компоненти від окисленого та чистого кремнію. Це означає, що маємо справу із поверхнево локалізованим шаром SiO_2, тобто як раз із "природнім" оксидом зразків внесених з атмосфери (те саме – на спектрі рис. V.8а). На кривій (1000 ºС, 1000 eV) бачимо єдину домінуючу карбідну компоненту, що свідчить про формування суцільної плівки SiC внаслідок реакції із ацетиленом при 1000 ºС. В той

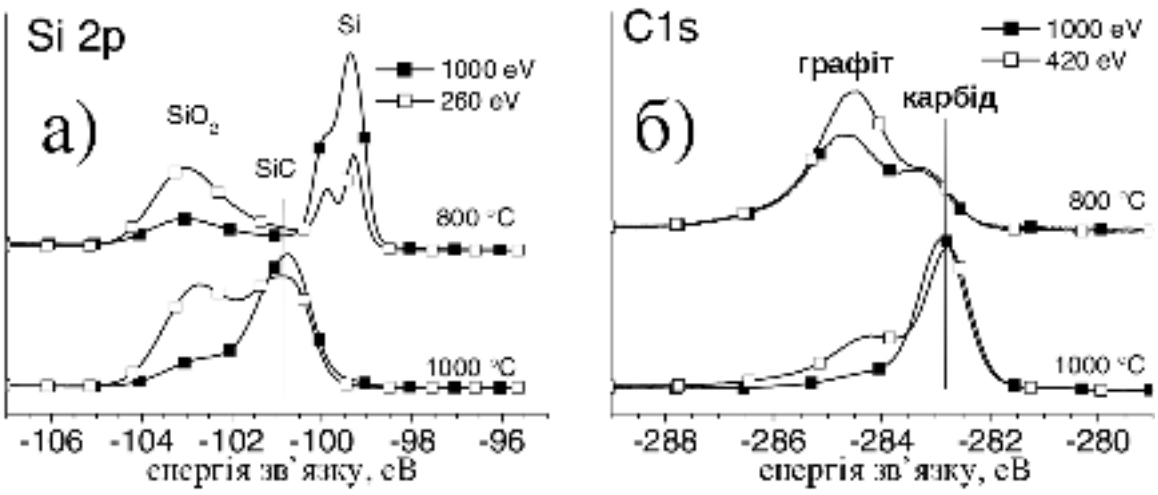

Рис. V.9. Спектри фотоелектронної емісії з остівних рівнів Si 2p (а) та C 1s (б) одержані при опроміненні поверхні Si(001) фотонами з енергіями 260, 420 та 1000 еВ після взаємодії із C_2H_2 при температурах 800 та 1000 ºС. По вертикальній осі відкладено інтенсивність потоку фотоелектронів у відносних одиницях.

же час, поверхнево чутливий спектр (1000 ºС, 260 eV) містить яскраво виражену оксидну компоненту, що узгоджується із несиметричною формою об'ємно чутливого спектру (1000 ºС, 1000 eV). Це свідчить про наявність поверхневого шару SiO_2, що утворюється не тільки на поверхнях кремнію але також і на SiC під час перебування у атмосфері (природній оксид). В даному випадку контакт поверхні плівки SiC із атмосферою відбувався під час транспортування зразків від реакційної камери до камери фотоелектронного спектрометру суміщеною із синхротронним джерелом X-випромінювання (Bessy-II, Берлін, ФРН).

На рис. V.9б наведено спектри емісії C 1s одержані внаслідок опромінення фотонами з енергіями 420 еВ та 1000 еВ. На кривій (800 ºС, 1000 eV) спостерігаємо як графітну так і карбідну компоненти, причому графітна компонента стає домінуючою на поверхнево-чутливому спектрі (800 ºС, 420 eV). Таким чином спектри емісії C 1s одержані на зразку після взаємодії із ацетиленом при 800 ºС свідчать про формування як графіту так і карбіду (чого не було зафіксовано на спектрі V.8б через гірші чутливість та роздільну здатність). При цьому, карбід формується безпосередньо на кремієвій підкладинці, в той час як графіт (шари

графену) формується вже поверх карбіду. Те саме можна стверджувати і стосовно процесу, що протікає при 1000 ºC, проте в такому випадку товщина шару SiC є суттєво більшою аніж у випадку 800 ºC, внаслідок чого карбідна компонента емісії є домінуючою на обох кривих: (1000 ºC, 420 eV) та (1000 ºC, 1000 eV). Графіт формується у невеликій кількості виключно поверх карбідного шару і тому є помітним лише на поверхнево чутливому спектрі (1000 ºC, 420 eV).

Дані ХФЕС, що наведено на рис. V.8-9, засвідчують негативний результат експериментального підходу до створення атомарно різкого інтерфейсу графен/кремній методом хімічно-парового осадження графену із суміші водню та ацетилену в діапазоні температур підкладинки від 600 до 1200 ºC. Основною проблемою вбачається те, що в ході даного процесу природній оксид на поверхні кремнієвої підкладинки починає зникати лише при тих температурах коли починається формування карбіду кремнію. Це, однак, не виключає можливості створення графену в прямому контакті із кремнієм методом хімічно-парового осадження у разі застосування поки що не підібраних більш складних молекулярних прекурсорів.

Оскільки вирощування графену на кремнії є проблематичним через тенденцію до розчинення вуглецю в “резурвуарі” атомів Si, то логічною є спроба використати в якості підкладинки монокристал SiC, тобто резервуар із ідеально перемішаними та повністю розчиненими один в одному атомами Si та C. Отже, розглянемо спектри фотоелектронної емісії з поверхні SiC(0001) після різних процедур її обробки. Верхня крива на рис. V.10 одержана після внесення зразка у вакуумну камеру та короткочасного (спалахоподібного) прогріву до 1250 ºC, тобто увімкнення струму через зразок, швидкий ріст температури та вимкнення струму нагрівання одразу після досягнення її заданого значення. Внаслідок прогріву відбувається “графітизація” поверхні, тобто збіднення поверхні на кремній внаслідок сублімації останнього, та накопичення на ній графенових площин та поява відповідних компонент у спектрах емісії C 1s. В спектрі емісії Si 2p, окрім власне SiC, присутня компонента емісії з атомів Силікону у складі силікату, що найбільш вірогідно є

наслідком кисневого забруднення внаслідок короткого контакту із атмосферою між обробкою зразку у плавиковій кислоті та завантаженням у вакуумну камеру. Після нанесення ~1 МШ кремнію на такий зразок було одержано фотоелектронний спектр, зображений середньою кривою на рис. V.10.

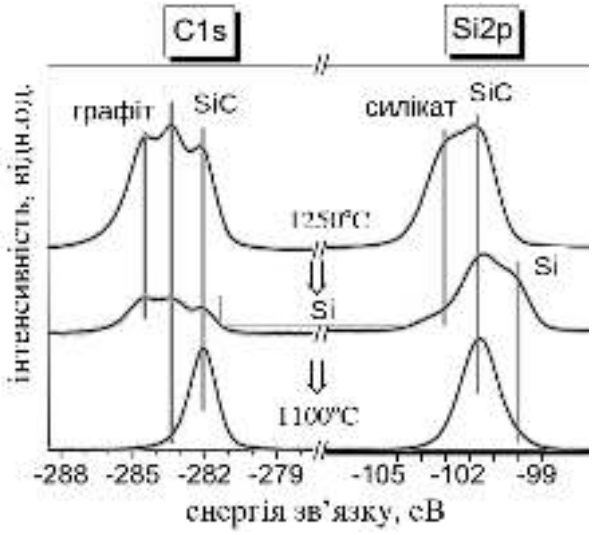

Рис. V.10. Спектри фотоелектронної емісії з остівних рівнів Si 2p та C 1s одержані при опроміненні поверхні 4H-SiC(0001) фотонами з енергіями 1200 еВ після прогріву у вакуумі при 1250 ºC (верхня крива), після подальшого нанесення плівки кремнію (середня крива), після подальшого прогріву зразку із плівкою Si у вакуумі при 1100 ºC (нижня крива). По вертикальній осі відкладено інтенсивність потоку фотоелектронів у відносних одиницях.

Спостерігається очікуване зменшення інтенсивності усіх компонент C 1s, а також карбідної та силікатної компонент Si 2p, натомість з'являється емісія характрена для чистого кремнію. Після прогріву зразку із нанесеним шаром Si у надвисокому вакуумі при температурі 1100 ºC, в спектрах фотоемісії з рівнів Si 2p та C 1s було зафіксовано лише карбідні компоненти. Отже, послідовність фото-емісійних спектрів на рис. V.10 демонструє можливість реверсу графітизації поверхні SiC(0001) шляхом напорошення кремнію (що компенсує втрачену його кількість в процесі графітизації) та відповідного прогріву (що дає можливість відновлення

кристалічної структури карбіду кремнію). Також, досить цікавим є відсутність силікатної компоненти на нижньому спектрі Si 2p, тобто зникнення кисневого забруднення внаслідок імовірного формування леткої сполуки SiO в процесі прогріву до 1100 ºC за умови надлишку кремнію.

V.2.3. СТМ поверхні C/SiC(0001)

З метою з'ясування можливості спонтанної наноструктуризації графенових шарів, що утворюються в процесі графітизації поверхні 4H-SiC(0001), дослідимо морфологію поверхні методом СТМ на різних стадіях цього процесу. На рис. V.11а наведено зображення ділянки поверхні (10 × 10 μм) зразку після прогріву до 1200 ºC. Його морфологія характеризується різнонаправленими лінійними подряпинами а також заглибленнями круглої форми, що є наслідками процесу хімічно-механічного полірування в технології виробництва монокристалічних SiC підкладинок. Після витримки такої поверхні протягом 10 хв при температурі 950 ºC в потоці атомів Si, одержуємо характерну морфологію із мікрокраплями на поверхні зразку (рис. V.11б). Очевидно, що вони утворюються внаслідок поверхневої дифузії надлишкових атомів Si, їхні латеральні розміри сягають декількох мікрон, а висота – декількох сотень нанометрів. При подальшому прогріві такого зразку, вже за відсутності зовнішнього потоку атомів Si, було зафіксовано поступове зменшення та зникнення таких крапель, очевидно внаслідок сублімації кремнію у вакуум. Зокрема, це можна спостерігати на рис. V.11в, де зображено той самий зразок, шо і на рис. V.11б, але після додаткового прогріву при 1200 ºC протягом 1 хв. Після багатьох циклів графітизації та її реверсу морфологія поверхні змінюється кардинальним чином, що демонструє СТМ зображення на рис. V.11г. Зокрема, очевидним є зникнення чітких лінійних слідів процесу полірування поверхні, що свідчить про суттєвий просторовий перерозподіл речовини при багаторазових почергових процесах збіднення та збагачення поверхні на кремній. По суті, ці процеси є руйнуванням та відновленням кристалічної структури SiC,

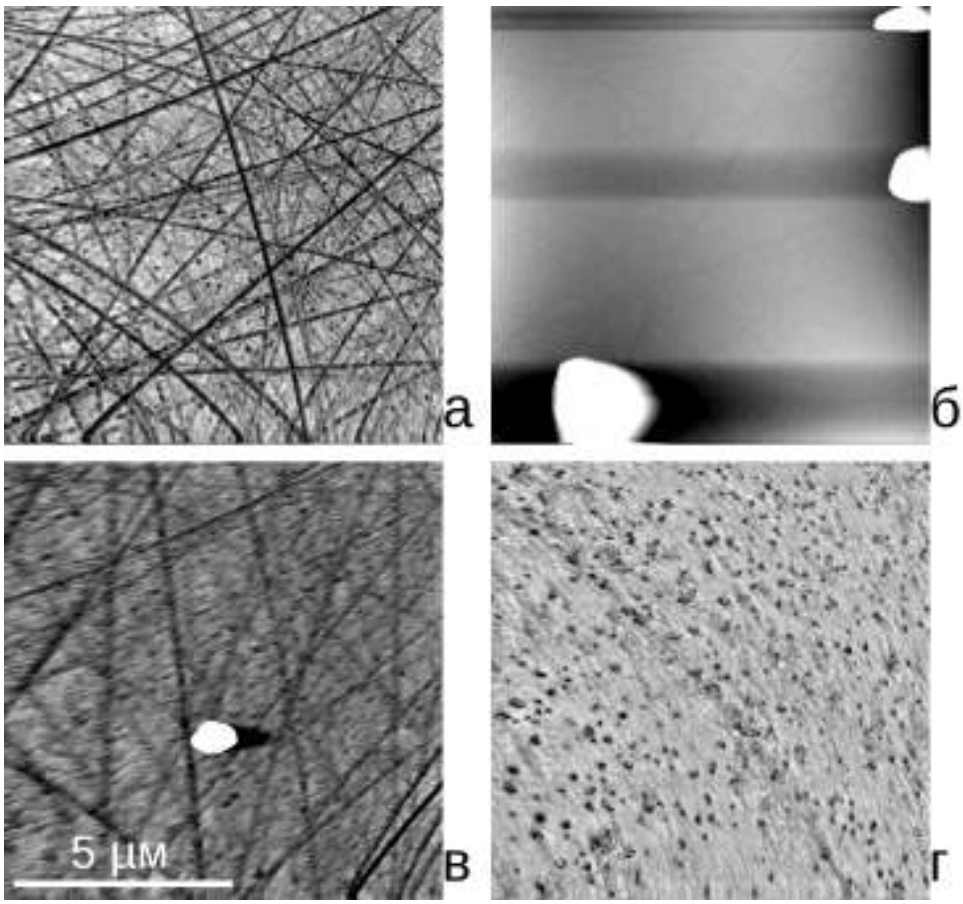

Рис. V.11. СТМ зображення (10 × 10 μм) поверхні SiC(0001) на різних послідовних стадіях її обробки. а) після спалахоподібного прогріву до 1200 ºС, тунельна напруга на зразку +2.05 В, тунельний струм 0.18 нА; б) після подальшої витримки зразку в потоці атомів Si протягом 10 хв при 950 ºС, +2.51 В, 0.2 нА; в) після подальшого прогріву у надвисокому вакуумі протягом 1 хв при 1200 ºС, +1.23 В, 0.4 нА; г) після 8 циклів (витримка в потоці Si + прогрів у вакуумі), +1.51 В, 0.21 нА.

причому із загальних міркувань зрозуміло, що відновлення (фактично ж, епітаксійний ріст SiC на підкладинці SiC) не може бути абсолютно ідеальним. Тому, на кожному етапі буде відбуватися накопичення дефектів, і нарешті аморфізація приповерхневого шару зразку. Саме такий результат спостерігається на СТМ зображенні наведеному на рис. V.11г.

Масштаб СТМ зображень на рис. V.11 дає уявлення про загальну морфологію поверхні, проте не дозволяє розрізнити її наноструктурований стан. Зображення ділянок меншого розміру (320 × 320 нм) на рис. V.12а-б демонструють відповідно

аморфізовану та кристалізовану поверхню зразку. Так, на рис. V.12а чітко видно, що поверхня складається із дрібних нанокластерів та на ній не спостерігається будь-якого впорядкування, видно лише борозди подряпин від полірування поверхні виробником монокристалу. Подібна аморфна структура є характерною для високого вмісту силікату (див. верхній спектр рис. V.10), як наслідок наявності великої кількості кисню на поверхні через незавершеність процедури її очищення. Натомість на рис. V.12б наведено зображення поверхні у кристалічному стані, де чітко прослідковуються атомарно гладенькі тераси розділені сходинками. Така структура була характерною для тих процедур приготування поверхні, після яких не спостерігалось наявності силікату (див. наприклад нижній спектр, рис. V.10). Деталі структури, що спостерігались на терасах залежали від конкретної передісторії приготування зразка, її основні різновиди зображено на рис. V.12в-е (16 × 16 нм).

На рис. V.12в подано СТМ зображення із атомарною роздільною після витримки зразку в потоці атомів Si при температурі підкладинки 950 ºС протягом 10 хв. В результаті такої процедури, поверхня вкривалася шаром атомів Si, що формували надструктуру 3×3 (елементарну комірку окреслено білою жирною лінією). При цьому, надлишкова кількість кремнію шляхом поверхневої дифузії збиралася у краплі на кшталт тих, що спостерігалися на рис.V.11б. Подальший відпал такої поверхні при 1210 ºС протягом 2 хв у надвисокому вакуумі за відсутності напорошення кремнію призводив до сублімації атомів Si та збагачення поверхні на вуглець у формі графену, причому його кількість була недостатньою для формування суцільного шару. Натомість, графенові фрагменти виявилися згрупованими у періодичну надструктуру 6×6 (елементарна комірка окреслена білим ромбом), що нагадує нано-сітку з отворами діаметром 1 нм та періодичністю 2 нм (рис. V.12г). Отже, в процесі термічної обробки збагаченої на кремній поверхні 4H-SiC(0001) у надвисокому вакуумі відбувається її спонтанна наноструктуризація, та утворення просторово періодичного “нано-перфорованого” шару графену.

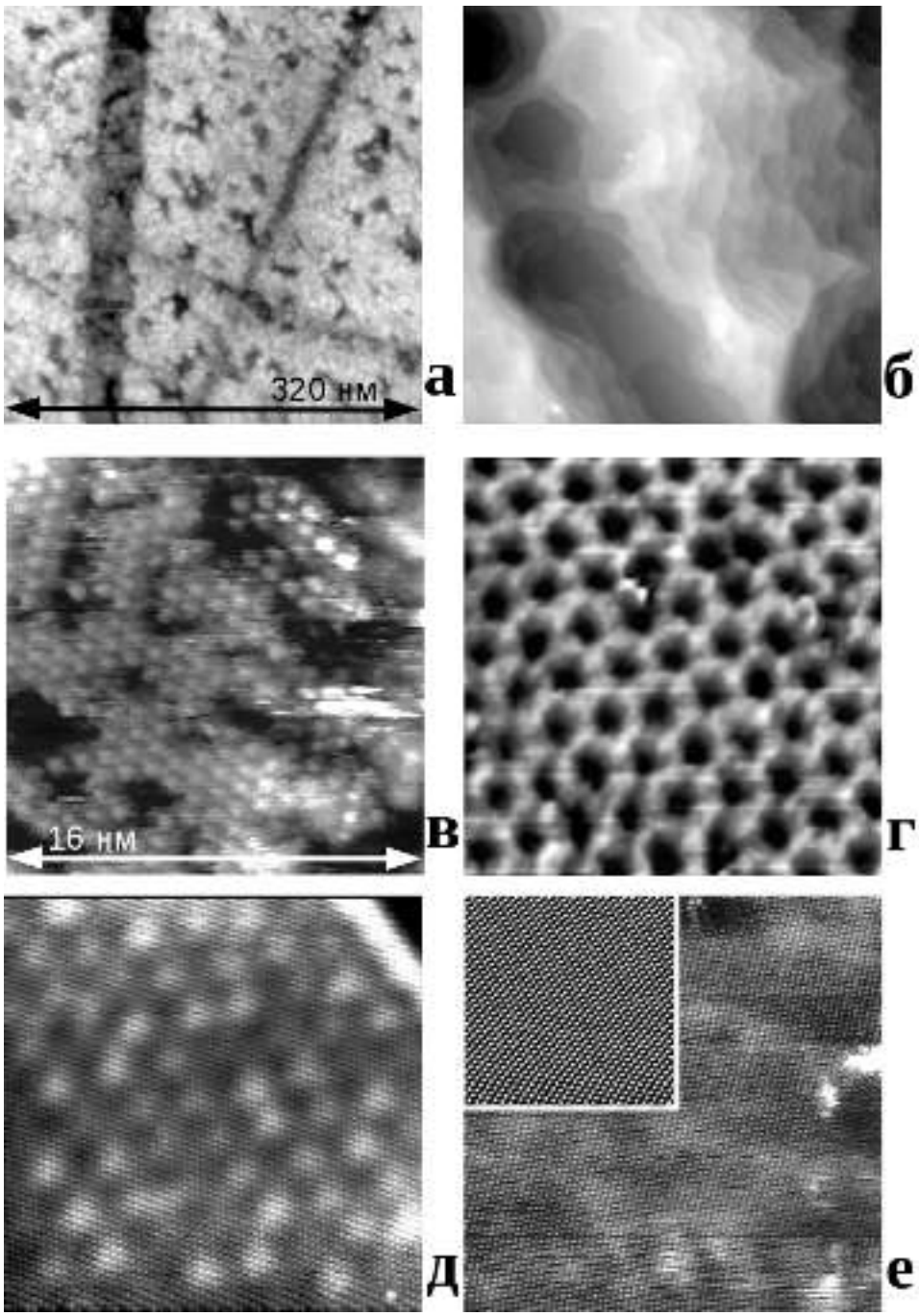

Рис. V.12. СТМ зображення різних станів поверхні 4H-SiC(0001): а-б) 320 × 320 нм; в-е) 16 × 16 нм. а) аморфна поверхня забруднена силікатом, тунельна напруга на зразку +2.05 В, тунельний струм 0.18 нА; б) кристалічна поверхня очищена від кисню, -1.54 В, 0.24 нА. в) після витримки зразку при 950 ºС в потоці атомів Si протягом 10 хв, +2.51 В, 0.28 нА; г-е) після подальшого прогріву у надвисокому вакуумі: г) 1210 ºС протягом 2 хв, +1.89 В, 0.35 нА; д) 1380 ºС, 1 хв, +0.07 В, 0.66 нА; е) 1380 ºС, 6 хв, +0.08 В, 1 нА, на вставці зображення поверхні монокристалу графіту 8 × 8 нм, +0.05 В, 5 нА.

Утворення такої наноструктури легко збагнути на якісному рівні – в світлі дуже сильного неспівпадіння планарних періодичностей SiC(0001) та графену: 0.308 та 0.246 нм відповідно. Суцільний шар графену в разі контакту із такою підкладинкою зазнавав би величезних механічних напружень, а відтак енергетично вигідним є прямий контакт лише невеликих графенових фрагментів із підкладинкою, причому мінімізація енергії їхнього інтерфейсу призводить до впорядкування цих фрагментів у сітковий візерунок.

Наступним етапом обробки даного зразку був відпал при температурі 1380 ºC протягом 1 хв за відсутності потоку Si, що спричинило утворення графенового покриття, яке виявилося суцільним, проте періодично модульованим по висоті (рис. V.12д). Отже, тут знову, як і в підрозділі V.1, маємо справу із супергграткою вигину графенової площини, проте із відмінним механізмом її спонтанної наноструктуризації. У випадку атомарно гладенької германієвої підкладинки вирішальним фактором було неспівпадіння планарних граток германію та графену, в той час як зараз, в ролі підкладинки фактично виступає графенова наносітка, яка не є атомарно гладенькою, а вже наступний графеновий шар є суцільним і накриває наносітку як килим або ковдра. При цьому, періодичність просторової модуляції по висоті, що є ідентичною до періодичності наносітки на рис. V.12г, свідчить про адаптацію графену до топографії наносітки, яка знаходиться безпосередньо під ним.

Нарешті, завершальний цикл відпалу цього зразку (1380 ºC, 6 хв, без потоку Si) спричинив подальший ріст багатошарового графену, СТМ зображення якого (рис. V.12е) практично не відрізнялося від такого, що одержується на поверхні зколу монокристалу графіту (див. вставку на рис. V.12е). Характерною для таких СТМ зображень є періодичність β-підгратки поверхні графіту C(0001), що також прослідковується і на рис. V.12д. Атоми вуглецю, що належать цій підгратці складають лише половину поверхневих атомів, проте домінують на СТМ зображенні внаслідок переважаючої над іншою половиною (α-підгратка) локальної густини електронних станів. Диференціація між α- та β- підгратками у поверхневому

вуглецевому шарі досягається внаслідок геометричної специфіки взаємного розташування поверхневого та приповерхневого атомних шарів, і вимагає їх фактичної наявності. Це дозволяє оцінити (без урахування несуцільної наносітки) мінімальну товщину графенового покриття на рис. V.12д на рівні двох суцільних шарів графену (т. зв. бішаровий графен), що виникли внаслідок відпалу протягом 1 хв при 1380 ºС. Виходячи з цього, найпростіша екстраполяція дозволяє оцінити додаткову кількість графену, що утворилась внаслідок відпалу (1380 ºС, 6 хв, рис. V.12е), на рівні 12 МШ. Така товщина є достатньою для практично повного згасання модуляції висоти поверхні, внаслідок віддалення від інтерфейсу з SiC, і фактично для формування об'ємних властивостей графіту.

Графенова наносітка зображена на рис. V.12г є, безсумнівно, яскравим прикладом явища самоорганізації поверхневих наноструктур. Зображення більшої за розміром ділянки (рис. V.13а) демонструє наявність дальнього порядку цієї просторово періодичної наноструктури, що лише подекуди порушується локальними дефектами та атомними сходинками. З поперечного перерізу взятого уздовж білої лінії одержуємо основні параметри наносітки: періодичність гексагональної супергратки ~2 нм, діаметр апертур ~1 нм, їхня глибина ~0.2 нм. Останнє значення є скоріш за все недооціненим, через малий діаметр апертур. Як відомо, скінченна аспектність форми будь-якого реального вістря-зонду не дозволяє йому заглиблюватись у отвори достатньо малого діаметру в процесі сканування в режимі сталого струму, що й приводить до заниженої оцінки глибини об'єктів "колодязьного" типу. На рис. V.13а в поле зору потрапляють ділянки трьох різних за висотою атомарно гладеньких терас. Найнижча тераса (найтемнішого кольору) має доволі невеликий розмір та повністю оточена сусідньою терасою. Тут також проявляється аспектність вістря-зонду, не даючи можливості одержати зображення наносітки на найнижчій терасі. Натомість, в цій області замість корисного сигналу спостерігається лише шум, внаслідок тунелювання між бічною поверхнею вістря та внутрішньою периферією оточуючої тераси, а не між вершиною вістря та поверхнею найнижчої тераси.

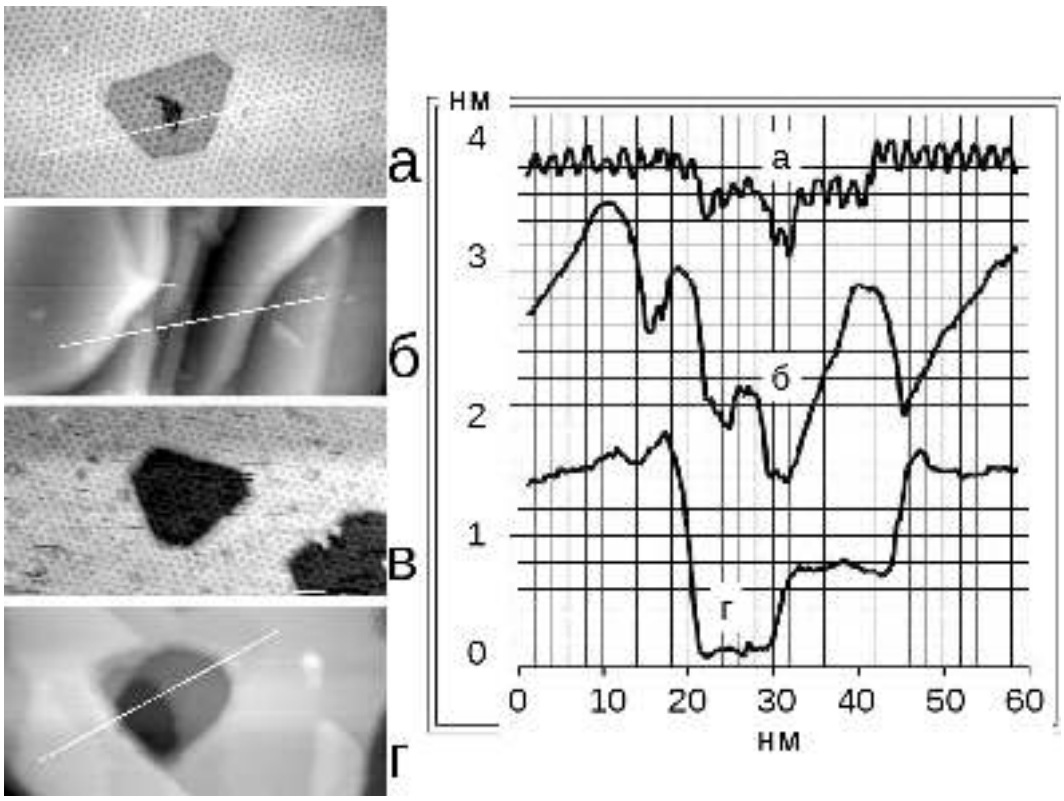

Рис. V.13. СТМ зображення 80 × 40 нм поверхні 4H-SiC(0001) в різних станах: а) покриття графеновою наносіткою, тунельна напруга на зразку +1.89 В, тунельний струм 0.35 нА; б) покриття графітом, -0.1 В, 1 нА; в) покриття графеновою наносіткою після трьох циклів витримки в потоці Si та прогріву у вакуумі, +1.36 В, 0.32 нА; d) покриття графітом після восьми циклів витримки в потоці Si та прогріву у вакуумі, +1.51 В, 0.34 нА; Праворуч наведено поперечні перерізи уздовж білих ліній на зображеннях а,б,г).

Внаслідок графітизації поверхні 4H-SiC(0001) суттєво змінюється її морфологія, зокрема, замість однократних сходинок (висота ~0.25 нм, характерна для SiC(0001), рис. V.13а) з'являються багатошарові сходинки, що спостерігається на рис. V.13б та на відповідному поперечному перерізі. Це можна пояснити поверхневою дифузією атомів Карбону, а як наслідок - їхнім перерозподілом у площині поверхні в процесі сублімації атомів Силіцію у вакуум при характерних температурах графітизації. Після того, як зразок було перший раз піддано графітизації, та відповідно його поверхня опинилася у стані подібному до рис. V.13б, виявилося можливим певну кількість разів здійснювати реверс графітизації

та повертати морфологію поверхні до аналогічної як на рис. V.13а. Зокрема, на рис. V.13в наведено зображення поверхні зразка після трьох додаткових циклів обробки, кожен з яких включав нанесення Si на зразок при 950 ºC та прогрів у надвисокому вакуумі при 1200 ºC. Видно, що поверхня знову складається з атомарно гладеньких терас (уся площа яких зайнята наносіткою) розділених моноатомними сходинками. Факт повернення від стану поверхні на рис. V.13б до стану зображеного на рис. V.13в означає ріст кристалічної структури SiC від інтерфейсу SiC/графіт до самої поверхні, тобто до повного вичерпання графіту, шляхом зв'язування атомів C із атомами Si, що надходять із газової фази. При цьому, завершальний цикл прогріву до 1200 ºC знову збіднює поверхню на кремній, проте у невеликій мірі, необхідній лише для формування неповного шару графену, який, в свою чергу, набуває форму наносітки внаслідок характерної специфіки кристалічної структури SiC, що знаходиться під ним.

Інтуітивно зрозуміло, що ідеальне відтворення монокристалу SiC під час вищеописаних циклів не є можливим. Причиною цього є, зокрема, те, що в процесі графітизації відбувається перерозподіл графіту в площині поверхні, причому на користь областей де розташовані лінійні подряпини механічного полірування. В процесі реверсу графітизації відбувається повторний ріст кристалічної структури SiC, очевидно в місцях скупчення графіту, що пояснює практично повне згладжування цих подряпин, наприклад на рис. V.11г. Під час цих процесів, частина графіту може виявитись геометрично недоступною для участі в побудові структури SiC, отже будуть накопичуватися структурні та морфологічні дефекти, що врешті решт унеможливить повернення до кристалічної поверхні SiC(0001) вкритою графеновою наносіткою. Саме таку ситуацію спостерігаємо на СТМ зображенні на рис. V.13г, що було одержано на тому самому зразку що й рис. V.11г, тобто після 8 циклів графітизація-реверс.

V.2.4. Графен/Si & графен/SiC – заключні положення та перспективи

Одержані в даному підрозділі експериментальні дані за допомогою методик

ХФЕС та СТМ демонструють проблематичність формування графену на атомарно чистій поверхні кремнію у порівнянні із випадком германію (див. попередній підрозділ), що є прямим наслідком практично повної розчинності та нерозчинності вуглецю в твердій фазі відповідних двох елементів четвертої групи періодичної системи. Конкретні експерименти було проведено зі зразками Si(001), проте цілком зрозуміло, що інша орієнтація поверхні кремнієвого монокристалу навряд чи призведе до кардинальної зміни кінцевого результату. Це однак не виключає можливості створення атомарно різкого інтерфейсу графен/кремній в майбутньому, зокрема, шляхом застосування певних нових молекулярних прекурсорів які для формування графену вимагали б значно нижчих температур, аніж найпростіші вуглеводневі молекули. Тобто, в такому гіпотетичному випадку, на шляху проникнення вуглецю вглиб кремнієвого кристалу постали б кінетичні бар'ри, отже вуглець просто не встигав би розчинятись у кремнії за час, необхідний для вирощування графенового шару.

У випадку SiC, тобто композитного напівпровідника четвертої групи, вдалося одержати інтерфейс графен/SiC використовуючи температурний режим, в якому кремній сублімується у вакуум, в той час як вуглець накопичується на поверхні. Особливість цього інтерфейсу полягає в тому, що він є можливим лише для неповного графенового шару, який самочинно набуває форми специфічної двовимірної наноструктури - т. зв. наносітки, являючи собою черговий приклад спонтанної наноструктуризації поверхні. Завершеним виявляється лише наступний моношар графену, що конформуючись до геометрії наносітки контактує частково з нею, а частково із SiC, утворюючи таким чином вторинну поверхневу наноструктуру. Цей шар можна вважати епітаксійним графеном на підкладинці SiC(0001), а огляд цієї системи в літературі можна знайти наприклад в [269]. Саму ж графенову наносітку можна вважати вельми перспективною з практичної точки зору, оскільки в залежності від періодичності та конкретної форми апертур можна керувати електронними властивостями такого вуглецевого шару [270]. Окрім цього, легуючи апертури атомами різноманітних металів можна одержати також і нові

магнітні властивості [271], а відтак вбачаються перспективи застосувань в таких галузяхь як наноелектроніка, магнітний запис інформації, спінтроніка, тощо.

Висновки до розділу V

1. Методом СТМ ідентифіковано наноструктуру графену на Ge(111), що є надструктурою $5{,}5\sqrt{3}\times5{,}5\sqrt{3}-R30^{o}$ у вигляді поверхневої надгратки вигину графенової площини із субатомною амплітудою поверх реконструйованої германієвої підкладки, атоми верхнього шару якої, не характеризуючись дальнім порядком, здійснюють стрибки між сусідніми еквівалентними положеннями рівноваги при 300 ºК та спричиняють спостержувані в реальному часі динамічні неоднорідності локальної густини електронних станів 2D матеріалу.

2. На підкладці 4H-SiC(0001) шляхом сублімації кремнію у вакуум досягнуто утворення спонтанно наноструктурованого (періодично нано-перфорованого) графенового шару, а також наступного суцільного шару графену (наноструктурованого за рахунок періодичного вигину) і в подальшому багатошарового графену (графітизація). Також продемонстровано можливість неоднократного реверсу графітизації шляхом напорошення кремнію із зовнішнього джерела на поверхню при підвищеній температурі.

Розділ VI

Графен, 2D-BN та їхні суміші на Ru(0001)

Виходячи з огляду літературних джерел, наведених у пунктах I.4.2 та I.4.4, в нинішньому розділі було поставлено завдання дослідити наноструктуризацію h-BN(0001) за умови максимізації взаємодії із підкладинкою, тобто в системі BN/Ru(0001), а зважаючи на можливість існування довільних сумішей нітриду бору та вуглецю, також і 2D сумішей B, N та C різної стехіометрії на Ru(0001) та виявлення можливих нових типів наноструктур в залежності від параметрів суміші. Проведення описаних у даному розділі досліджень відображено в оригінальних публікаціях автора [272-274] та мало на меті розширення нашого розуміння спонтанної наноструктуризації інтерфейсів типу 2D/Me, зокрема висвітлення впливу на неї неперервної зміни матеріалу плівки. Така можливість виникає по суті внаслідок унікальності системи B-N-C, яка дозволяє будь-які варіації стехіометрії зі збереженням двовимірності відповідного кристалу. Це контрастує із загальним уявленням про “рідкісність” 2D кристалів, тобто існування останніх тільки для невеликої кількості конкретно визначених хімічних речовин.

Як і в попередніх розділах, основним методом дослідження було обрано СТМ методику, оскільки тільки таке вивчення наноструктуризації в реальному просторі дає можливість з’ясувати справжню атомарну структуру інтерфейсу, в разі, якщо остання є чимось більш складним ніж муарівська суперпозиція двох близьких за параметрами граток. Про це свідчить яскравий приклад “наносітки” в системі h-BN/Rh(111), остаточне встановлення атомарної структури якої на основі лише дифракційних та спектроскопічних даних було б надзвичайно важким, а на практиці і фактично неможливим. Цей же приклад, вказує також і на необхідність надзвичайно ретельного відбору даних СТМ вимірювань, які використовуються для побудови атомарних моделей, з метою уникнення впливу артефактів СТМ методики на формулювання остаточних висновків.

VI.1. Наноструктурований 2D-BN на Ru(0001)

VI.1.1. Експеримент: осадження h-BN на підкладинці Ru(0001) та його дослідження

В даному розділі було застосовано методику хімічно-парового осадження плівки нітриду бору, аналогічну до тієї, що була відпрацьована на підкладинці Rh(111). Остання є подібною до поверхні Ru(0001), як структурно так і з точки зору хімічних властивостей. Отже, в якості прекурсора було використано боразін ($H_3B_3N_3H_3$, неорганічний аналог бензолу), що є рідким в нормальних умовах. Поєднуючи контейнер в якому міститься боразін із вакуумною камерою через вентиль регульованого натікання можна було досягати випаровування та контрольованого напуску парів боразіну у вакуум, аж до встановлення рівноваги між натіканням та одночасною відкачкою об'єму за допомогою турбомолекулярного насосу. Усі експерименти здійснювалися у надвисоковакуумній камері із базовим тиском порядку ~10^{-10} мбар, що містила усі необхідні засоби для очищення поверхні підкладинки та нанесення плівок BN, а також їхнього подальшого дослідження.

В якості підкладинок використовувалися два типи рутенієвих зразків: монокристалічний та тонкоплівковий. Стандартне приготування монокристалічної підкладинки Ru(0001) завжди починалося з бомбардування іонами Ar^+ (1.5 кеВ, іонний струм ~20 мкА на площу зразка 5 × 5 мм, рівноважний тиск Ar в камері ~10^{-4} мбар). В процесі іонного бомбардування температура підкладинки завжди підтримувалася на рівні ~1050 ºК (завдяки прямому тепловому контакту із керамічним нагрівачем), з метою "заліковування" завданих іонами пошкоджень кристалічної гратки рутенію. Таким чином було видалено (шляхом іонного розпорошення) поверхневий шар підкладинки разом із усіма можливими забрудненнями, що могли в ньому міститись. Специфікою рутенієвих монокристалів є наявність розчиненого в їхньому об'ємі вуглецю, який може дифундувати до поверхні при підвищених температурах та накопичуватися на ній в умовах високого вакууму. Отже, для одержання незабрудненої вуглецем поверхні Ru(0001),

безпосередньо після завершення іонного розпорошення, було здійснено витримку рутенієвого монокристалу при підвищеній температурі ~1050 ºК в атмосфері молекулярного кисню при тиску ~2×10^{-7} мбар протягом декількох десятків хвилин. Така киснева обробка створювала певний приповерхневий шар зразка, що був вільним від вуглецю. Це, в свою чергу, уможливлювало процес хімічно-парового осадження, що також протікає при підвищеній температурі підкладинки, без забруднення вуглецем – звичайно лише протягом певного проміжку часу, доки вуглець ще не дістався поверхні внаслідок дифузії з об'єму монокристалу. Отже, безпосередньо після закінчення напуску кисню в камеру починався напуск парів $H_3B_3N_3H_3$, до встановлення рівноважного парціального тиску ~3×10^{-7} мбар та витримка зразка в такій атмосфері протягом 180 с при ~1050 ºК.

Останній крок повністю відтворює процедуру нанесення BN на атомарно чисту підкладинку Rh(111), при якому відбувається самолімітуючий ріст плівки BN товщиною 1 МШ. Механізм самолімітування полягає в тому, що розжарена металічна поверхня виступає в ролі каталізатора реакції розпаду молекул $H_3B_3N_3H_3$, в результаті якої вивільняється водень, а нітрид бору осаджується на підкладинці, таким чином поступово зменшуючи до нуля частку чистої металічної поверхні на якій ця реакція може ефективно протікати.

Інший тип рутенієвих підкладинок являв собою тонкоплівкову систему у вигляді рутенієвого шару товщиною 150 нм та буферного шару YSZ (англ. yttrium stabilized zirconia – суміш оксидів цирконію та ітрію) товщиною 25 нм на базі Si(111). Такі зразки є актуальними в світлі можливих практичних застосувань самочино наноструктурованих інтерфейсів на поверхнях рутенію, що у вигляді монокристалів було б абсолютно нерентабельним через надвисоку вартість останнього (на рівні дорогоцінних металів). Також до переваг плівкових рутенієвих підкладинок можна зарахувати відносну технологічну легкість їхнього виготовлення без домішок вуглецю. Це давало можливість спростити процедуру приготування підкладинки, а саме, повністю виключити етап пов'язаний із витримкою в кисні. У всьому іншому, експерименти із плівковими підкладинками не відрізнялись від тих,

що проводились на монокристалах рутенію.

Після охолодження зразку до кімнатної температури та зниження тиску в камері до базового значення, здійснювалося дослідження структури утвореної плівки нітриду бору за допомогою СТМ, ХФЕС, ЕОС та ДПЕ. Використання СТМ було можливим не дивлячись на те, що BN є ізолятором, адже внаслідок розташування лише одного атомного шару на металічній підкладинці варто було очікувати значного збільшення густини електронних станів у 2D шарі. СТМ зображення одержувалися в стандартному режимі сталого струму із використанням вістер зі сплаву (80 % Pt, 20 % Ir) зформованими простим механічним розривом. Всі СТМ вимірювання здійснювалися на експериментальній установці, що виробляється серійно (Omicron, ФРН). Елементний аналіз поверхні здійснювався методом ХФЕС із лабораторним джерелом випромінювання Mg K_α hν = 1253.6 еВ потужністю 200 Вт та енергоаналізатором електронів напівсферичного типу зі сталою прохідною енергією 20 еВ (PSP Technology, ФРН), а також методом ЕОС із енергією первинних електронів 3 кеВ та енергоаналізатором електронів типу циліндричне дзеркало (Physical Electronics, США). Картини ДПЕ (діапазон енергій: від десятків до сотень еВ) було одержано із використанням стандартної чотирьох-сіткової електронно-оптичної системи з візуальним спостереженням із тильної сторони (Omicron, ФРН).

VI.1.2. Наноструктурований інтерфейс BN/Ru(0001)

Розглянемо основні морфологічні та структурні особливості поверхні Ru(0001) із осадженою плівкою гексагонального політипу BN одноатомної товщини (1 МШ) починаючи з мікроскопічного масштабу. На рис. VI.1 наведено порівняльні СТМ зображення розміром 15 × 15 мкм поверхонь плівкового (а) та монокристалічного (б) зразків. Загальна специфіка морфології обох зразків полягає в співіснуванні ділянок із достатньо широкими атомарно гладенькими терасами (розділених одноатомними сходинками “s” висотою 0.21 нм) та ділянок із різкою зміною висоти (по суті великої кількості щільно згрупованих одноатомних

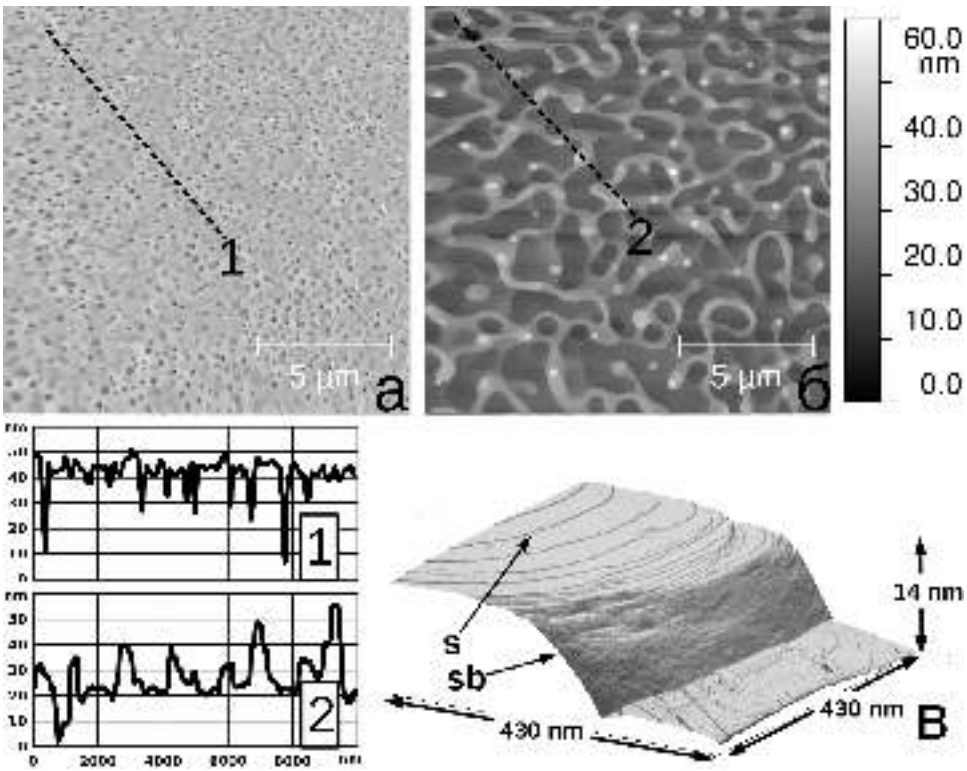

Рис. VI.1. СТМ зображення (15 × 15 мкм, тунельна напруга на зразку 1 В, тунельний струм 1 нА) поверхні зразків Ru(0001): а) тонка плівка, б) монокристал. Зображення (а-б) мають однакову шкалу відповідності відтінку сірого висоті, подану праворуч від зображень. Знизу наведено поперечні перерізи висота - латеральна координата, одержані уздовж чорних штрихових ліній. в) 3D-подання СТМ зображення ділянки 430 × 430 нм поверхні монокристалічного зразку. “s” (англ. - step) позначає одноатомну сходинку, “sb” (англ. - step bunch) скупчення великої кількості сходинок, що безпосередньо примикають одна до одної.

сходинок, англ. “step bunch”, “sb”). Походження цих особливостей є різним для обох випадків. Так на рис. VI.1а спостерігаємо заглиблення круглої форми (фактично колодязі), глибина яких є майже гарантовано заниженою через скінченну аспектність будь-якого реального вістря-зонду. Такі “колодязі” є проявом колонкового росту рутенієвої плівки в технологічному процесі виготовлення структур Ru/YSZ/Si(111). На рис. VI.1б спостерігаємо атомарно гладенькі плато різноманітної форми, розташовані на різній висоті, відповідно межі між ними є згустками великої кількості одноатомних сходинок. Для наочності, одна з таких

областей представлена у вигляді тривимірної реконструкції на рис. VI.1в, причому, в даному випадку вони з'являються внаслідок розвитку неоднорідностей рель'єфу, що типово виникають при ерозії поверхні іонним бомбардуванням. Цей ефект стає помітним у даному випадку, оскільки монокристалічний зразок потребував досить високої дози йонного опромінення для досягнення атомарно гладенької та чистої поверхні (фактично необхідно було розпорошити тисячі атомних шарів матеріалу, що є аморфними та надзвичайно забрудненими внаслідок технологічних процесів різання та полірування). Натомість тонкоплівковий зразок потребував приблизно на три порядки меншої дози опромінення для досягнення того самого результату, отже первісна морфологія його поверхні практично не змінювалася.

Усі СТМ зображення, що представлені в подальшому були одержані виключно на атомарно гляденьких ділянках Ru(0001). На рис. VI.2 наведено порівняльні зображення поверхні Ru(0001) до та після процедури хімічно-парового осадження плівки BN, яку описано у попередньому пункті. На чистій металічній поверхні (рис. VI.2а, 86 × 86 нм) бачимо атомарно гладенькі тераси розділені моноатомними сходинками "s". Подекуди, на терасах можна помітити об'єкти округленої форми із яскравістю вищою за оточення (один з них позначено чорною стрілкою). Такі особливості у формі "пагорбів" виникають внаслідок бомбардування іонами аргону, в результаті якого певна кількість атомів Ar залишається замурованою у вигляді бульбашок під поверхнею після охолодження зразку. Ці бульбашки створюють механічні напруження в кристалічній гратці металу та як наслідок локальний вигин назовні поверхні безпосередньо над ними. На рис. VI.2б у тому самому масштабі (86 × 86 нм), зображено розвинену наноструктуру плівки BN на Ru(0001). Ця наноструктура являє собою масив заглиблень переважно круглої форми із характерними розмірами та періодичністю розташування в діапазоні декількох нанометрів та спостерігається в будь-якому місці на поверхні зразку. Отже, внаслідок вищеописаної процедури хімічно-парового осадження нітриду бору на поверхню рутенію відбувається спонтанна наноструктуризація утвореного

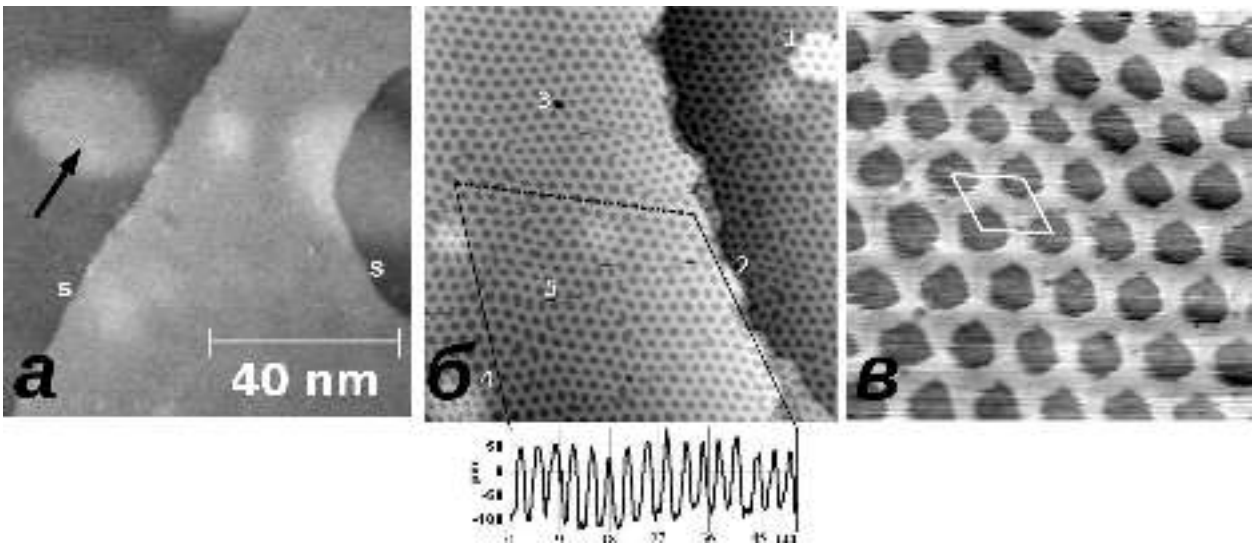

Рис. VI.2. СТМ зображення поверхні Ru(0001) до (а) та після (б-в) хімічно-парового осадження плівки BN (а) розмір поля зору 86 × 86 нм, тунельна напруга на зразку + 0.1 В, тунельний струм 10 нА; (б) 86 × 86 нм, +1.3 В, 1 нА; (в) 17 × 17 нм, 0.1 В, 8 нА.

інтерфейсу BN/Ru(0001). Очевидно, що дальній порядок на такій поверхні є повністю відсутнім, оскільки усюди спостерігаються порушення локально встановленої періодичності візерунку заглиблень (відхилення розміру, форми, періоду, раптові стрибки “фази”). Також цифрами позначено характерні поверхневі риси: 1 – моноатомна (однократна) сходинка металевої підкладинки, 2 – відповідно біатомна (двократна) сходинка, 3 – несуцільність (розрив) плівки круглої форми, 4 - місце над підповерхневим скупченням аргону, 5 – розрив плівки у вигляді кривої лінії. Детальне зображення утвореної наноструктури наведено на рис. VI.2в з полем зору 17 × 17 нм, де можна побачити, що поверхня плівки розбивається на області з двома рівнями висоти. Області більшої висоти утворюють шестикутники, з’єднані в сітку, внаслідок чого дана поверхнева структура одержала назву “наностіка” (англ. - nanomesh). Області меншої висоти (заглиблення, лунки) відокремлюються одна від одної “дротинами” наносітки, мають діаметр ~ 2 нм при відстані між центрами сусідніх лунок ~ 3.3 нм. Базова суперкомірка поверхневої наноструктури відзначена білим ромбом, при цьому слід ще раз підкреслити, що усюди на поверхні

спостерігається відсутність дальнього порядку через порушення періодичності, симетрії та форми базової комірки.

Оскільки наноструктура на рис. VI.2б-в є доволі незвичайною, було цікаво впевнитись, чи вона дійсно утворюється на макроскопічній площі поверхні зразку, а не є якимось локально спостережуваним артефактом. З цією метою поверхню було досліджено методом ДПЕ, який є чутливим саме до впорядкованості кристалічних структур в межах макроскопічних ділянок. Спочатку було одержано дифрактограму на поверхні монокристалу Ru(0001) в атомарно чистому стані до початку процедури хімічно-парового осадження. Відповідну картину дифракції для

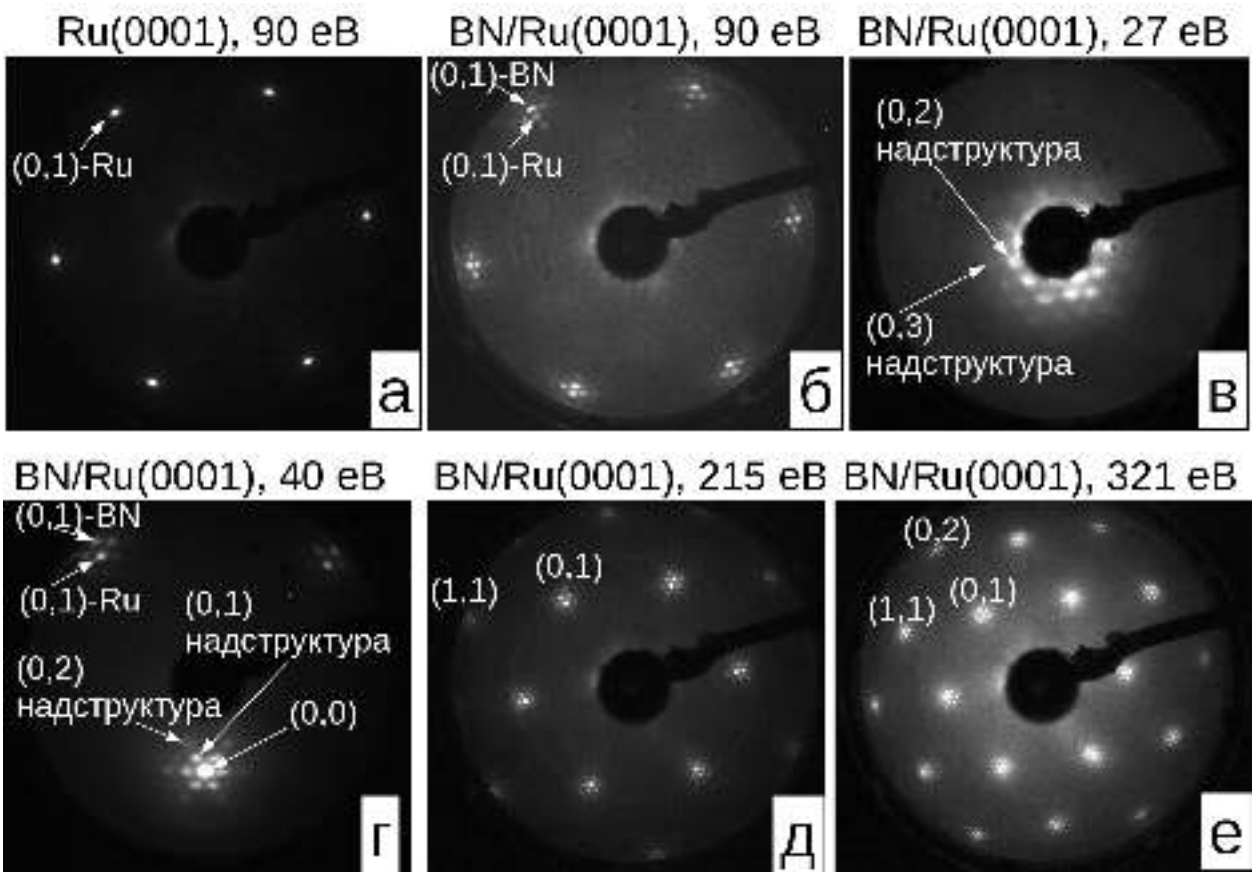

Рис. VI.3. Картини ДПЕ. (а) Ru(0001), 90 еВ. BN/Ru(0001): (б) 90, (в) 27, (г) 40, (д) 215, (е) 321 еВ. У випадках (а-в,д-е) поверхню підкладинки орієнтовано перпендикулярно до потоку первинних електронів, у випадку (г) – неперпендикулярно.

енергії 90 еВ наведено на рис. VI.3а, де чітко видно шість симетричних максимумів (рефлексів) 1-го порядку “(0,1)-Ru” (положення дифракційного максимуму 0-го порядку припадає на місцезнаходження електронної гармати). Це є цілком очікуваним результатом, який відповідає зовнішньому атомному шару із гексагональною граткою та планарною періодичністю 0.271 нм – планарна міжатомана відстань на поверхні Ru(0001). На рис. VI.3б наведено картину дифракції для тієї самої енергії первинних електронів (90 еВ) для зразку із наявною плівкою BN. Видно, що в кожному околі, де раніше розташовувався лише один макисмум 1-го порядку підкладинки, тепер спостерігається цілий набір щільно розташованих максимумів. Мала відстань між ними відповідає періодичності в реальному просторі на порядок більшій ніж міжатомна відстань на металічній поверхні Ru(0001), чим, власне й характеризується наноструктура на рис. VI.2б-в. Оскільки відповідна елементарна комірка буде містити в середньому на два порядки більшу кількість атомів (тобто є значно більш складною), то здається цілком доречним називати її “надструктурою”. В даному випадку спостерігається немонотонна залежність інтенсивності дифракційних рефлексів надструктури від їхнього порядку. Найбільш інтенсивним є рефлекс нульового порядку дифракції, проте у випадку перпендикулярного падіння первинних електронів на зразок, його зображення припадає на місцезнаходження електронної гармати. Надструктурні рефлекси нижчих порядків можна побачити в околі нульового максимуму за умови достатньо низьких електронних енергій (27 еВ, рис. VI.3в). При цьому, тіло електронної гармати перекриває також і рефлекси 1-го порядку, тому чітко видимими є рефлекси 2-го та 3-го порядків: “(0,2)-надструктура” та “(0,3)-надструктура”, починаючи ж з 4-го порядку інтенсивність відповідних максимумів падає нижче від рівня шумів. Проте, для ще більш високих порядків дифракції, а саме, максимуми інтенсивності яких знаходяться недалеко від рефлексів 1-го порядку атомарної структури рутенію “(0,1)-Ru” та нітриду бору “(0,1)-BN”, дифракційні рефлекси надструкутруи знову стають помітними. Це видно на рис. VI.3б та VI.3г (40 еВ), причому в останньому випадку орієнтація поверхні була

неперпендикулярною до потоку первинних електронів, що дозволяє спостерігати нульовий дифракційний максимум (0,0) та рефлекси надструктури в його околі. Те саме справедливо й для околів рефлексів рутенію та нітриду бору типу (1,1) та (0,2), котрі з'являються при більш високих енергіях: 215 еВ (рис. VI.3д) та 321 еВ (рис. VI.3е). Отже, узагальнюючи результати, що наведено на рис. VI.3 можна стрверджувати, що самочинна наноструктуризація інтерфейсу BN/Ru(0001) дійсно охоплює усю поверхню зразку. Окрім того, не дивлячись на відсутність дальнього порядку, надструктура інтерфейсу залишається локально прив'язаною до кристалічної структури підкладинки, що враховучи її монокристалічний характер, веде до фомування дифракційної картини із різкими точковими рефлексами.

Для повного розуміння природи спостережуваної наноструктрури та впевненості у відсутності впливу сторонніх забруднень, необхідно було також провести елеметний аналіз поверхні зразку. Так, на рис. VI.4 наведено спектри фото-електронної емісії з поверхні зразку до та після хімічно-парового осадження нітриду бору. Спектр чистої металічної поверхні позначено як Ru(0001), на ньому було ідентифіковано піки емісії з остівних рівнів рутенію: 3s, 3p, 3d, 4s, 4p. При цьому розрізняються дублети Ru $3p_{1/2}$, $3p_{3/2}$ та Ru $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$. Також, у спектрі присутня емісія з остівних рівнів молібдену 3p та 3d, що викликано потраплянням X-випромінювання на молібденовий тримач зразка та неповним відсіканням відповідних фотоелектронів діафрагмою енергоаналізатора. З ціє самої причини в спектрі спостерігається емісія з остівного рівня кисню 1s, оскільки тримач очевидно не має ідеально очищеної поверхні. Окрім того, ця емісія може походити від атомів O адсорбованих на поверхні рутенію внаслідок витримки в молекулярному кисні, що є невід'ємною частиною процедури приготування підкладинки перед хімічно-паровим осадженням плівки. Після завершення останнього, було одержано спектральну криву позначену на рис. VI.4 як BN/Ru(0001). Окрім вищезгаданих піків рутенію, на цьому спектрі було ідентифіковано піки фотоемісії з остівних рівнів азоту N 1s та бору B 1s, причому їхня інтенсивність відповідає покриттю BN товщиною в 1 МШ. Також варто відзначити зменшення інтенсивності паразитних

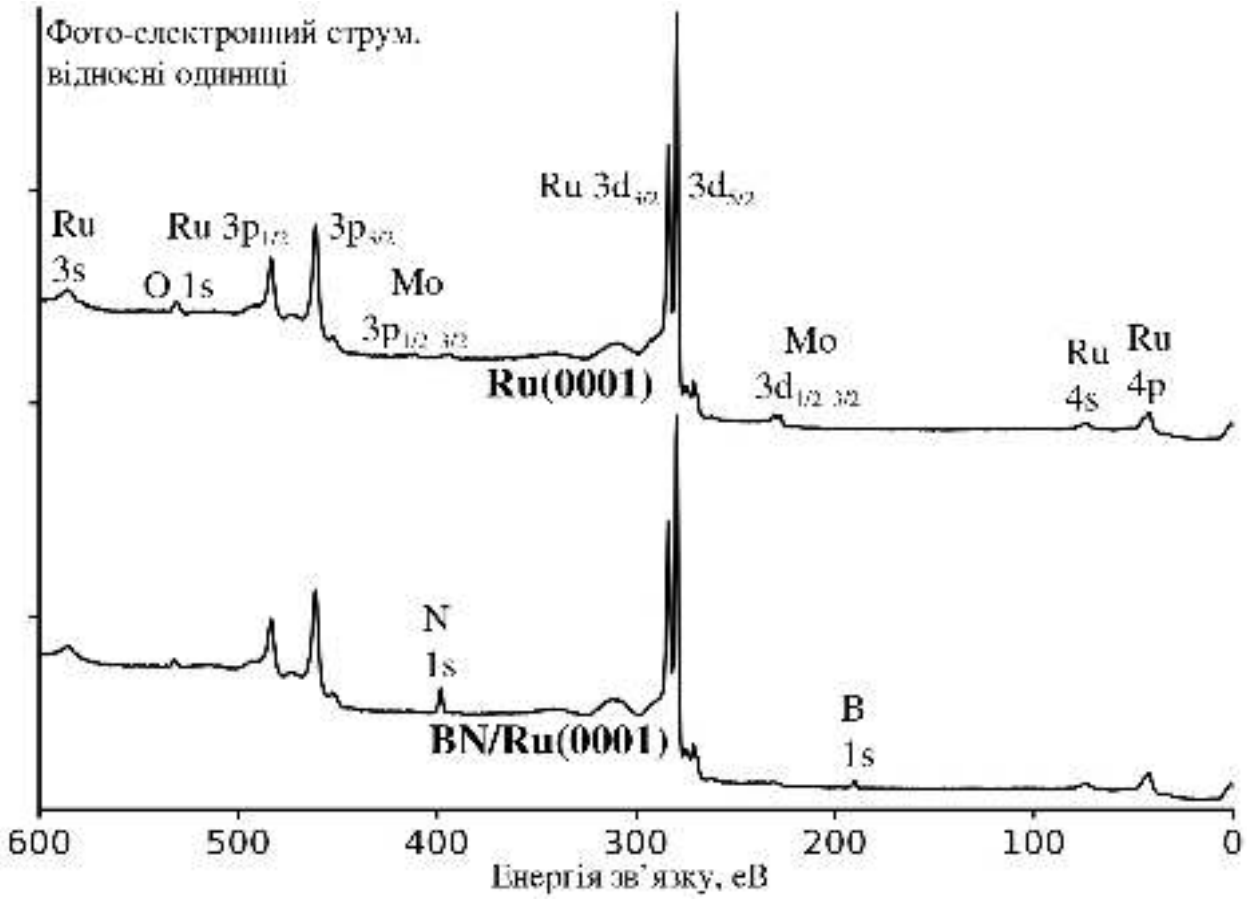

Рис. VI.4. ХФЕС підкладинки Ru(0001) та інтерфейсу BN/Ru(0001) при збудженні випромінюванням Mg K_α hν = 1253.6 еВ. Для кращої наочності, спектри були довільно зміщені один відносно одного по вертикальній осі.

сигналів від молібдену, що могло бути викликано дещо більш точним позиціонуванням зразку відносно вхідної щілини енергоаналізатора фотоелектронного спектрометру. Як наслідок, реєструється також і зменшення інтенсивності піку O 1s.

Вищенаведені дані ХФЕС було в цілому підтверджено дослідженнями поверхні Ru(0001) спорідненою методикою ЕОС. Специфікою цих вимірювань було фокусування первинного потоку електронів на латерально дуже малій ділянці поверхні, що виключало вплив паразитних електронів емітованих з арматури тримача зразку. На рис. VI.5 наведено т. зв. “диференційовані” спектри N(E) вторинних електронів (тобто залежності EdN(E)/dE від енергії електронів E, що як відомо реєструються в режимі аналогового диференціювання за допомогою

енергоаналізатора типу “циліндричне дзеркало”), одержані до та після процесу хімічно-парового осадження. На спектрі чистої металічної підкладинки, позначеному як Ru(0001), чітко ідентифікуються усі основні Оже піки притамані рутенію, а саме (в порядку зростання інтенсивності): $M_5N_1N_3$ (~150 еВ), $M_5N_1N_5$ (~200 еВ), $M_5N_3N_5$ (~230 еВ), $M_5N_5N_5$ (273 еВ). Важливо відмітити, що при цьому не ідентифікуються ніякі піки, які могли б належати іншим елементам, зокрема кисню. Оже спектр одержаний після нанесення плівки позначено на рис. VI.5 як BN/Ru(0001). У порівнянні із чистою металічною поверхнею на ньому додатково присутні піки, що відповідають Оже-переходам KLL бору (179 еВ) та азоту (379 еВ). При цьому, внаслідок часткового перекриття Оже-піків бору та рутенію ($M_5N_1N_3$, ~150 еВ), геометрія останніх є суттєво спотвореною, що однак не заважає чіткій ідентифікації наявності бору на поверхні (за енергетичним положенням негативного викиду в спектрі EdN(E)/dE). Знову ж таки, важливою рисою в спектрі BN/Ru(0001) є відсутність будь яких інших елементів (зокрема кисню) окрім рутенію, бору та азоту.

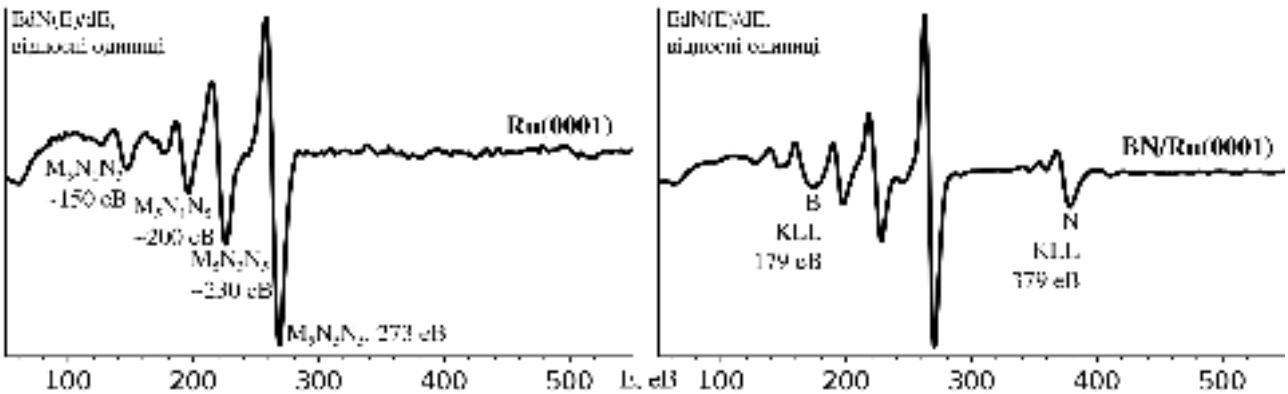

Рис. VI.5. ЕОС підкладинки Ru(0001) та інтерфейсу BN/Ru(0001) при збудженні первинними електронами з енергією 3 кеВ. Спектри було зареєстровано в режимі синфазного детектування сигналу енергоаналізатора “циліндричне дзеркало” при періодичній модуляції енергії пропускання на високій частоті, що є аналоговим диференціюванням енергетичної залежності потоку вторинних електронів N(E). Ліворуч наведено спектр чистої підкладинки Ru(0001), праворуч – BN/Ru(0001).

Таким чином, елементний аналіз методами ХФЕС та ЕОС поза сумнівом засвідчує успішну реалізацію експериментальної процедури хімічно-парового осадження плівки нітриду бору шляхом взаємодії парів $H_3B_3N_3H_3$, із поверхнею рутенію при високій температурі. Порівняння зі стандартними спектрами реперних зразків (бібліотекою яких були укомплектовані установки ХФЕС та ЕОС) показало, що кількість бору та азоту на поверхні зразка відповідала одному атомному шару BN гексагональної кристалічної модифікації (h-BN).

Базуючись на вищенаведених результатах структурного (СТМ, ДПЕ) та хімічного елементного (ХФЕС, ЕОС) аналізу, можна побудувати найпростішу інтуітивну модель системи плівка-підкладинка BN/Ru(0001). На рис. VI.6 зображено накладені одна на одну двовимірні гратки зовнішнього атомного шару

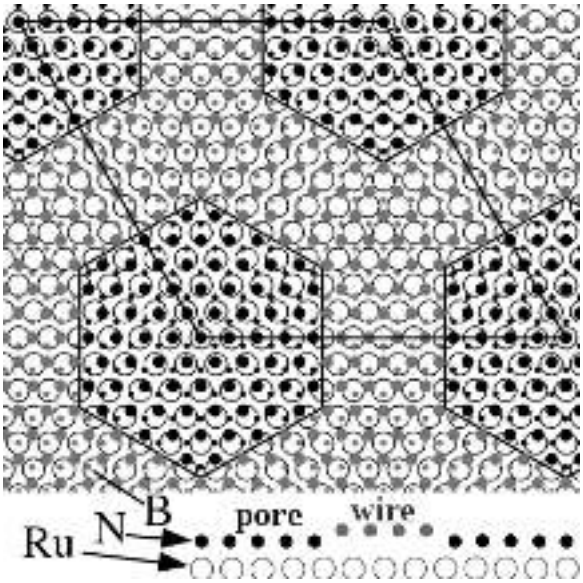

Рис. VI.6. Найпростіша атомарна модель інтерфейсу BN/Ru(0001) – вигляд зверху на атомні площини Ru(0001) та h-BN(0001), накладені одна на одну. В нижній частині малюнку наведено вигляд збоку (поперечний переріз) уздовж однієї зі сторін ромбу, який є елементарною коміркою надструктури (відповідає ромбу окресленому білою лінією на рис. VI.2в). Шестикутниками окреслено приблизні області, що відповідають регулярно розташованим заглибленням на СТМ зображеннях. Чорний (сірий) колір атомів плівки умовно позначає їхнє знаходження в області сильного (слабкого) зв’язку із підкладинкою.

поверхні Ru(0001) та одного моношару h-BN(0001). Атоми Ru позначено великими незафарбованими колами, N – малими зафорбованими колами, B – крапками. Будемо вважати, що в деякій точці поверхні атом N знаходиться точно над атомом Ru. За аналогією із іншими системами, наприклад BN/Ni(111), припустимо, що така координація є найсприятливішою для утворення хімічного зв'язку між атомами плівки та підкладинки. При віддаленні від цієї початкової точки у будь-якому латеральному напрямку, в наступних елементарних комірках взаємне позиціонування атомів Ru та N буде вже дещо іншим. Це відбувається через неспівпадання просторових періодів граток Ru(0001) та h-BN(0001), що дорівнюють 0.271 та 0.25 нм відповідно. З кожною наступною елементарною коміркою неспівпадання латеральних положень атомів Ru та N буде накопичуватися доти, доки над атомом Ru знову не опиниться атом N, з елементарної комірки BN з номером на одиницю більшим ніж відповідної комірки Ru, відраховуючи кількість комірок від початкової точки. Отже, згідно нашого припущення, в площині інтерфейсу будуть чергуватися області сильного та слабкого зв'язку плівка-підкладинка. На рис. VI.6. області сильного зв'язку окреслені шестикутниками, в них можна очікувати меншої відстані між плівкою та підкладинкою, отже це буде відповідати заглибленням або лункам (англ. "pore"), масив яких власне й реєструється на поверхні BN/Ru(0001) за допомогою СТМ. В проміжках між цими заглибленнями формування зв'язків між атомами плівки та підкладинки є менш енергетично вигідним, тобто відстань плівка-підкладинка більшою, а профіль поверхні вищий. Оскільки такі області об'єднуються в сітку, то вони отримали жаргонну назву дротів (англ. "wire"), а оскільки сітка є нанорозмірною, то відповідна поверхнева наноструктура − наносітка (англ. "nanomesh"). Різницю висот плівки в області дротів та заглиблень наносітки схематично показано на поперечному перерізі структури (в нижній частині рис. VI.6) уздовж однієї зі сторін ромбу (окресленого суцільною чорною лінією), що є елементарною коміркою надструктури інтерфейсу. Кути ромбу з'єднують сусідні місця на поверхні де повторюється атомна координація найвигідніша для утворення зв'зку між плівкою

та підкладинкою. Неважко переконатись, що довжина його сторони є просторовим періодом биття двох неспівпадаючих двовимірних кристалічних граток. Простий арифметичний розрахунок показує, що доволі точно співпадають 12 планарних періодів Ru(0001) та 13 періодів BN(0001): 12×0.271=3.252 та 13×0.25=3.25. Це досить непогано співпадає із експериментально спостережуваною середньою періодичністю розташування лунок (3.3 нм, рис. VI.2б).

Більш надійним експериментальним визначенням періодичності буде однак не одиничний вимір в конкретному місці поверхні, як на рис. VI.2б, а Фур'є аналіз СТМ зображення якомога більшої площі. З цією метою, на рис. VI.7 наведено зображення типової ділянки наноструктури BN/Ru(0001) розміром 200 × 200 нм (а), а зправа від нього – відповідний Фур'є образ (б). Маємо шість симетричних Фур'є компонент (що є аналогами рефлексів надструктури 1-го порядку в експериментах ДПЕ, рис.VI.3г), які відповідають усередненому оберненому періоду 0.31 нм$^{-1}$. Це означає, що середня періодичність в реальному просторі складає 3.23 нм, тобто є дійсно досить близькою до супергратки просторового биття від накладання кристалічних структур рутенію та нітриду бору. Рис. VI.7а є репрезентативним зображенням типової ділянки поверхні спонтанно наноструктурованого інтерфейсу BN/Ru(0001), яке чітко демонструє повну відсутність дального порядку – адже ніде неможливо знайти навіть 10 або більше послідовних суперкомірок типу як на рис. VI.6, без того чи іншого порушення періодичності.

Одним із таких порушень є зменшення періоду в поверхневих областях розташованих над скупченнями аргону, типу відзначеного на рис. VI.2а. Ці скупчення призводять до локального вигину поверхні металу назовні, причому характерні області в яких такий вигин є помітним можуть суттєво відрізнятися за розміром (див. рис. VI.2а-б,7а,в), очевидно внаслідок різних кількостей аргону в скупченні та глибини їхнього розташування. На рис. VI.7в показано СТМ зображення, що містить область доволі "екстремального" вигину, адже як свідчить шкала взаємовідповідності висоти та яскравості, збільшення висоти поверхні в

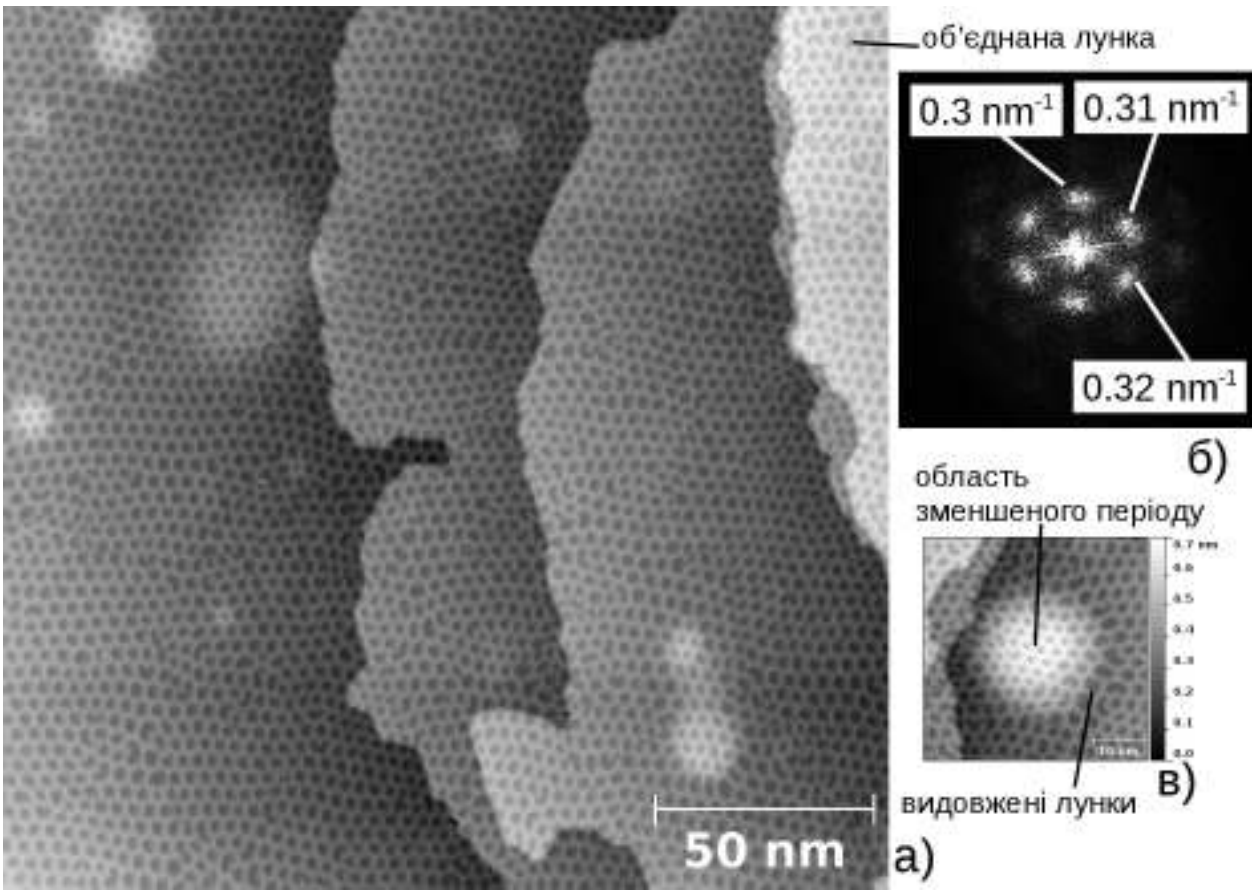

Рис. VI.7. (а) СТМ зображення спонтанно наноструктурованого інтерфейсу BN/Ru(0001). Розмір поля зору: 200 × 200 нм, тунельна напруга на зразку + 1.3 В, тунельний струм 1 нА. (б) Фур'є образ даної поверхневої структури, на якому позначено відстані (в оберненому просторі) від початку координат до найяскравіших максимумів. (в) СТМ зображення ділянки поверхні над особливо великим підповерхневим скупченням аргону. Розмір поля зору: 43 × 43 нм, тунельна напруга на зразку -1.05 В, тунельний струм 1 нА.

середині цієї області є більшим за висоту двох моноатомних сходинок (в лівому верхньому куті). Така сильна деформація поверхні означає й суттєву локальну зміну періоду кристалічної гратки рутенію, тобто невиконання умови просторового биття двох граток, характерної для моделі на рис. VI.6. Натомість, буде спостерігатись співпадання довжин для інших наборів елементарних комірок Ru(0001) та BN(0001), замість 12 та 13 (як на рис. VI.6), тобто можна очікувати іншого просторового періоду наноструктури. Дійсно, на рис. VI.7в "неозброєним оком"

чітко видно, що в області над аргоновою бульбашкою період наносітки є суттєво меншим аніж на оточуючих ділянках. На периферії таких деформованих областей, спостерігаються видовжені лунки наносітки, а саме, їхнє видовження відбувається в напрямку до центру поверхневого пагорбу. Це може свідчити про анізотропну (аксіальну з центром на вершині пагорбу) деформацію гратки підкладинки у відповідних областях. Також на зображеннях наноструктури h-BN/Ru(0001) часто зустрічаються порушення періодичності у вигляді об'єднаних лунок (див. наприклад рис. VI.7а). Вони завжди пов'язані із дефектом періодичності наносітки у вигляді ініціації додаткового ряду лунок, та спостерігаються в точці його початку. Оскільки це відбувається поза зонами деформації субстрату (тобто там де металева підкладинка може вважатися атомарно гладенькою), можна зробити висновок про мозаїчність металевої підкладинки під шаром нітриду бору.

СТМ зображення із особливо високою роздільною здатністю дозволяють розрізнити в матеріалі плівки окремі атомні вакансії. Зокрема, вони присутні у вигляді темних точок в області дротин наносітки на рис. VI.8а, одну з яких для прикладу окреслено чорним колом та відзначено стрілкою. Аналізуючи дану ділянку поверхні можна зробити якісний висновок про більшу кількість таких вакансій в областях із меншим діаметром лунок. Оскільки взаємодія нітриду бору із рутенієм є найсильнішою із усіх відомих підкладинок, то знаходження матеріалу плівки в області лунок є енергетично надзвичайно вигідним, але відповідно і настільки ж невигідним в області дротів наносітки. Тому, досить природньою виглядає тенденція до утворення вакансій саме в області дротів, як один з механізмів мінімізації енергії інтерфейсу. Якщо повернутися до моделі на рис. VI.6, то можна стверджувати, що найбільш вигідним енергетично є розташування нітриду бору в кутах ромбічної суперкомірки. Видалення молекул BN в будь-яких інших латеральних положеннях звільнятиме місце для більш оптимального розташування атомів наступних елементарних комірок над атомами Ru. Це буде знижувати повну енергію інтерфейсу, а також зменшувати кількість комірок, що вкладаються на

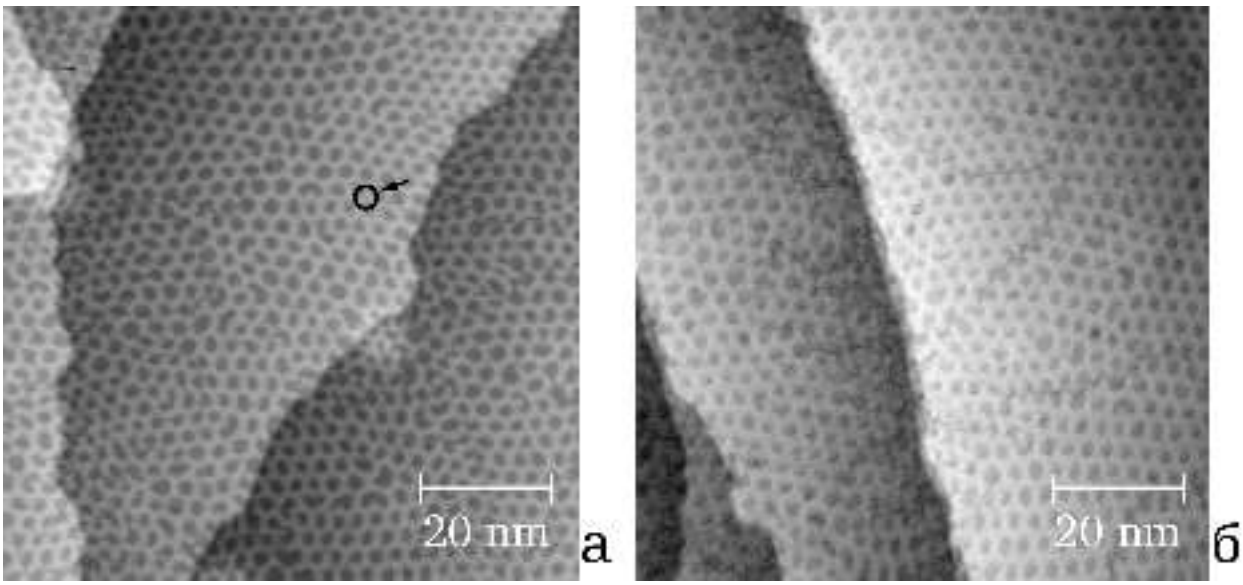

Рис. VI.8. СТМ зображення 86 × 86 нм спонтанно наноструктурованого інтерфейсу BN/Ru(0001). (а) Зображення із розрізненням одиночних атомних вакансій в шарі BN; тунельна напруга на зразку -1.05 В, тунельний струм 1 нА. (б) Ділянка поверхні, що містить область локального розупорядкування поблизу сходинки; тунельна напруга на зразку -1.3 В, тунельний струм 1 нА.

стороні ромба – тобто, зменшувати період наноструктури, що й спостерігається, зокрема на рис. VI.8а поблизу сходинок (з нижньої сторони).

На деяких ділянках поверхні спостерігалась також і надзвичайно велика кількість дефектів, така, що повністю знищувала основні елементи наноструктури, як то лунки та дроти наносітки. Подібну сиуацію можна спостерігати з нижньої сторони сходинки, що проходить знизу вверх в середній частині зображення на рис. VI.8б. По суті, в цих областях очевидно спостерігаємо повну дефрагментацію шару BN та його існування у вигляді клаптиків субнанометрового розміру, оптимізація положення кожного з яких відбувається вже незалежно від сусідніх. В таких випадках спонтанна наноструктуризація інтерфейсу є локально відсутньою.

Остаточна причина появи вищеописаних розупорядкованих областей залишається нез’ясованою. Можна припустити, що в даному конкретному експерименті час осадження плівки був недостатнім для досягнення глобально рівноважного стану. Детальний аналіз усіх наведених СТМ зображень поверхні

BN/Ru(0001) виявляє її доменну структуру із характерним розміром доменів в діапазоні десятків нанометрів. Міждоменні границі можна зафіксувати як порушення періодичності наносітки уздовж певних викривлених ліній, зокрема, особливо чітко вони є видимими на рис. VI.8б. Ріст домену починається з певної точки-зародку та розширюється аж до зустрічі або із сусіднім доменом, або зі сходинкою, що є природньою доменною границею. При цьому, на завершальних етапах формування домену BN неподалік від сходинки, постачання матеріалу плівки може бути обмеженим (якщо припустити неефективну дифузію адсорбованих молекул боразіну з сусідньої тераси через сходинку). Локальна нестача матеріалу плівки (або іншими словами надмірний згусток вакансій) якраз і може проявлятись у вигляді хаотичного накопичення субнанометрових клаптиків BN, які ще не формують суцільного 2D матеріалу.

VI.1.3. Наносітка h-BN/Ru(0001) – заключні ремарки

В даному підрозділі було висвітлено експериментальні дані, що недвозначно свідчать про самочинну наноструктуризацію в раніше недослідженій системі типу плівка 2D матеріалу на металічній підкладинці: BN/Ru(0001). Одержані інтерфейси є наноструктурованими проте неперіодичними в строгому розумінні. Варто відзначити, що в подальших експериментах інших авторів було створено практично бездефектні і власне періодичні плівки наноструктурованого h-BN на Ru(0001) [276]. Цього було досягнуто вирощуючи їх в режимі “step flow”, а фактично, вирощуючи плівку в термодинамічних умовах із пригніченою інтенсивністю зародкоутворення. В світлі цих експериментів, поява локальних розупорядкуваних областей за умови інтенсивного зародкоутворення (що вочевидь якраз і було реалізовано в нинішній роботі) виглядає цілком природньою. Загалом же, спонтанна наноструктуризація є притаманою рисою інтерфейсу BN/Ru(0001) при покриттях близьких до 1 МШ, причому незалежно від наявності дальнього порядку.

Рушійною силою наноструктуризації є механічні напруження, що виникають в плівці 2D матеріалу внаслідок неспівпадіння просторових періодів граток

h-BN(0001) та Ru(0001). Це неспівпадіння робить енергію зв'язку плівки з підкладинкою просторово селективним, а відтак, спричиняє різницю висот матеріалу плівки над металом (тобто вигин або свого роду гофрування, із вертикальною амплітудою значно меншу за міжплощинну відстань в кристалі), латеральний візерунок якого співпадає із просторовим биттям двох граток близької періодичності і фактично є наноструктурою інтерфейсу. В цьому, власне і полягає основна суть інтуітивної якісної атомарної моделі представленої на рис.VI.6, яка в свою чергу, є лише гіпотезою та потребує розрахунковго підтвердження. Останнє було дійсно одержано в ході чисельних розрахунків оптимізованої структури BN/Ru(0001), проведених іншими дослідниками методами теорії функціоналу густини [146]. Таким чином, можна констатувати формування в літературі надійного та узгодженого масиву експериментальних та теоретичних результатів, що не тільки фіксують, але й пояснюють спонтанну просторово періодичну (із суперкоміркою 12×12 по відношенню до рутенієвої підкладинки) наноструктуризацію поверхневої системи BN/Ru(0001).

Важливими є також і результати опублікованого в літературі експериментального дослідження BN/Ru(0001) методом поверхневої дифракції X-променів [277]. В роботі цих авторів було зафіксовано просторовий період надструктури що дорівнював 3.5 нм та відповідає суперкомірці 13×13 металічної підкладинки. На жаль, в цьому дослідженні не було одержано зображень поверхні в реальному просторі, а отже невідомо в якому стані перебував інтерфейс – з дальнім порядком чи без нього. Механічні напруження (а отже і певна невелика зміна сталої гратки матеріалу плівки) можуть бути в цих двох випадках вельми різними, а як було продемонстровано на рис. VI.7в (на прикладі деформованого матеріалу підкладинки), зміна співвідношення між сталими поверхневих граток h-BN(0001) та Ru(0001) дійсно може тягнути за собою зміни періоду нанорозмірної надструктури. Окрім того, не можна відкидати й сценарій із ідеальною суперкоміркою 13×13, проте із періодичністю перепадів висот ~ 3.2 нм (як в нинішній роботі) внаслідок наявності атомних вакансій. Останні роблять суперкомірки неповними та

призводять до їхньої більш щільної просторової упаковки, в той час як взаємне розташування атомів плівки та підкладинки в межах кожної комірки (а до цього як раз і є чутливою поверхнева дифракція Х-променів) буде характерним для надструктури 13×13. Такі обставини спонукають до подальших досліджень інтерфейсу BN/Ru(0001), зокрема й чисельного моделювання наноструктури із базовою суперкоміркою 13×13. Обіцяючим підходом до моделювання цієї та споріднених систем може бути теорія дислокацій [278].

Незалежно від нюансів процедури приготування та результуючого рівня впорядкованості, а також детальних параметрів наноструктури, на даному етапі є очевидним, що поверхня BN/Ru(0001) являють собою розвинену наносітку лунок субатомної глибини, які внаслідок сильної взаємодії із металом підкладинки мають електронну структуру суттєво відмінну від оточуючих їх “дротів”. Відтак, можна очікувати й відмінних адсорбційних властивостей, або більш загально суттєвої гетерогенності поверхні в нанорозмірному масштабі. Отже, досить логічним є те, що ці властивості розглядаються як вельми переспективні для створення вторинних наноструктур на поверхні Ru(0001). З практичної точки зору варто відзначити, що на даний час, систему BN/Rh(111), із очевидно майже ідентичними до BN/Ru(0001) наногетерогенними властивостями, вже реалізовано на стандартних кремнієвих підкладинках (типорозмір 4’’) для мікроелектронного виробництва [279]. Це відкриває прямий шлях до використання цих властивостей вже на рівні перспективних пристроїв функціональної наноелектроніки, спінтроніки, фотоніки, тощо.

VI.2. Наноструктуровані інтерфейси 2D-$(BN)_xC_y$/Ru(0001) довільної стехіометрії

VI.2.1. Експериментальні аспекти створення двовимірних сумішей $(BN)_xC_y$/Ru(0001)

В процесі осадження плівок BN на Ru(0001) за стандартною експериментальною процедурою описаною у попередньому підрозділі було виявлено, що в деяких випадках одержується дещо інша геометрія наноструктури аніж та, яка притамана типовій "наносітці". Детальний аналіз таких випадків показав, що відхилення від стандартної конфігурації наносітки виникають після тривалого (більше декількох днів) зберігання синтезованого боразіну ($H_3B_3N_3H_3$) при кімнатній температурі. Специфіка цієї хімічної речовини полягає в полімеризації (тобто вивільнення водню та утворенню кристалів BN), яка є автокаталітичною при кімнатній температурі. Це тягне за собою зниження тиску насичуючої пари у порівнянні із неполімеризованою рідиною. Тому при дозованому (до тиску 3×10^{-7} мбар) напуску парів $H_3B_3N_3H_3$ у надвисоковакуумну камеру з ємності в якій знаходиться частково полімеризована рідина, парціальний внесок власне боразіну буде низьким, натомість більшу частину в потоці натікання будуть складати різноманітні молекули забруднень, що десорбуються зі стінок цієї ємності. Типовими забрудненнями, що завжди присутні в повітрі, а отже і на стінках ємності до наповнення її боразіном, є різноманітні вуглеводневі молекули. Їхня присутність в натіканні буде давати осадження вуглецю на поверхню рутенієвої підкладинки паралельно із нітридом бору, тобто буде формуватися певна суміш $(BN)_xC_y$.

Іншим підходом до паралельного осадження вуглецю та нітриду бору на металевій підкладинці було застосування такого прекурсора, молекули якого складаються з атомів B, N та C. Зокрема, надзвичайно зручним з експериментальної точки зору виявився N,N,N-триметилборазін ($B_3C_3N_3H_{12}$). Як і боразін, він є рідким при кімнатній температурі, тому його використання досягалося простою заміною рідини в ємності системи напуску, в усіх же інших аспектах процедура осадження

плівки залишалася ідентичною до описаної у попередньому підрозділі із використанням боразіну (бомбардування іонами Ar^+ 1.5 кеВ при температурі підкладинки ~1050 ºК, обробка в кисні при ~1050 ºК та тиску ~2×10^{-7} мбар протягом 30 хв, хімічно-парове осадження при ~1050 ºК та ~3×10^{-7} мбар ($H_3B_3N_3H_3$) протягом 180 с).

Для проведення експериментів в даному підрозділі було застосовано усі засоби та методики попереднього підрозділу. Окрім того, з метою аналізу ступеню однорідності одержаних плівок в різних просторових масштабах здійснювалося їхнє дослідження за допомогою методики МЕНЕ (англ. LEEM – low energy electron microscopy) на мікроскопі, що виробляється серійно (Elmitec, ФРН). В своєму основному режимі цей мікроскоп давав можливість одержувати зображення із полем зору діаметром до 50 мкм, що утворювалося внаслідок просторового контрасту коефіцієнту відбиття електронів від досліджуваної поверхні (діапазон енергій: одиниці-десятки еВ). Нарешті, цей же мікроскоп міг працювати в режимі мікродифрактометра, даючи можливість одержувати картини ДПЕ із просторовою селективністю (декілька мкм^2) в площині поверхні зразку.

VI.2.2. 2D: Нітрид бору, графен та їхні суміші на підкладинці Ru(0001)

Перш за все розглянемо типові відхилення від стандартної морфології наносітки, що з’являються на СТМ зображеннях поверхні після частково невдалих спроб нанесення чистого одномоношарового нітриду бору. Такі випадки наведено на рис. VI.9. В залежності від ступеню виснаженості джерела чистого боразіну (тобто від ступеню полімеризації рідини $H_3B_3N_3H_3$ в замкненому об’ємі джерела напуску парів у вакуум) одержувалися зразки, що в більшій чи меншій мірі нагадували собою наносітку, описану в попередньому підрозділі. Так, на рис. VI.9а присутні області (одну з яких окреслено чорною лінією), в яких візерунок наноструктури дещо відрізняється від наносітки в оточуючих областях. В умовах малої кількості таких областей (а саме такий випадок і зображено на рис. VI.9а) цю відмінність на перший погляд помітити досить важко, та й взагалі легко сплутати із

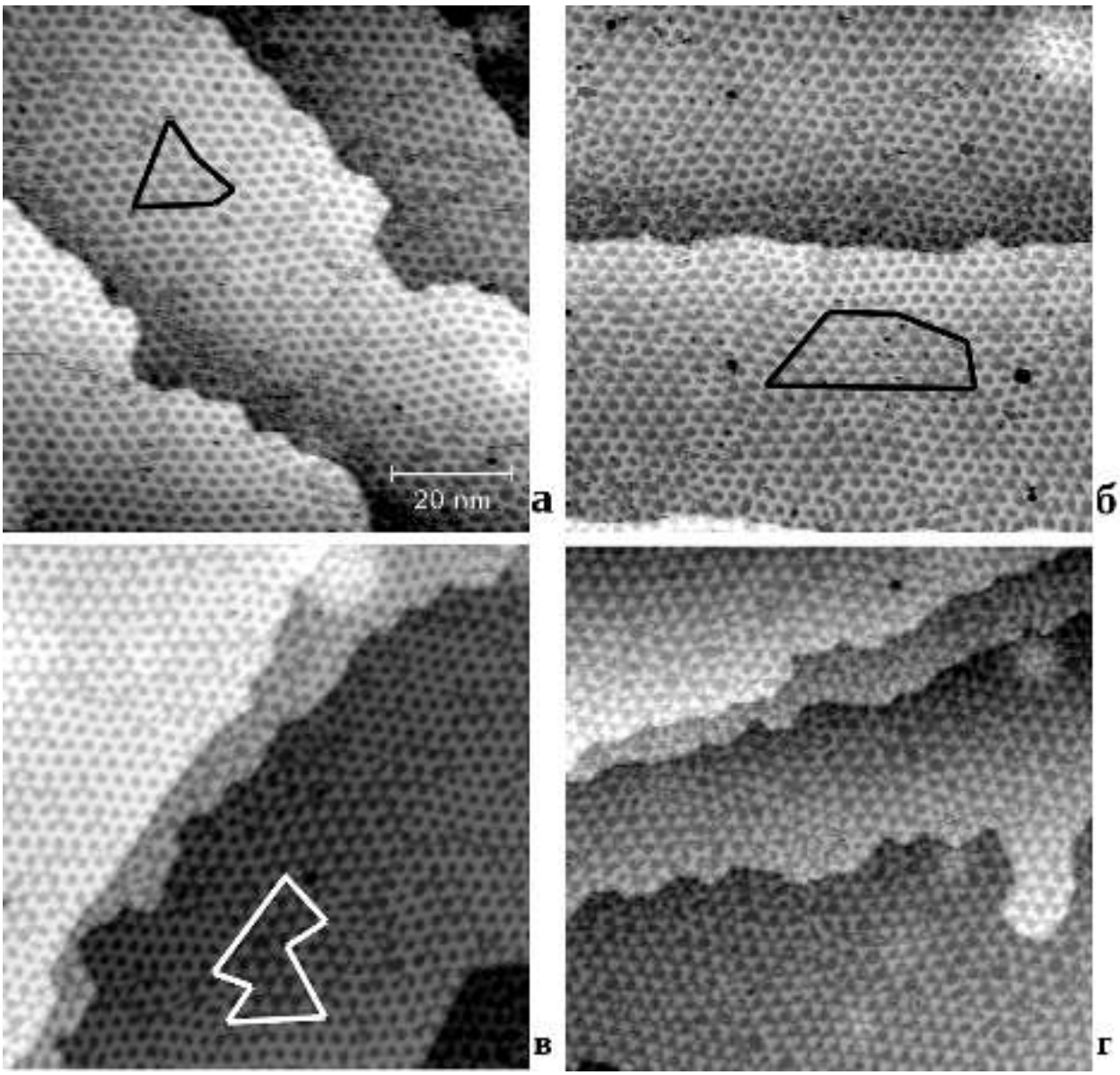

Рис. VI.9. СТМ зображення 86 × 86 нм після спроб нанесення моношарового нітриду бору із використанням джерела боразіну після перебування останнього протягом тривалого часу при кімнатній температурі. (а) тунельна напруга на зразку 1 В, тунельний струм 1 нА; (б) 1.15 В, 3 пА; (в) 1.35, 1 нА; (г) 0.9 В, 1 нА.

різноманітними дефектами та порушеннями періодичності на які багата власне наностіка з нітриду бору (обговорювалися у попередньому підрозділі). Проте із поступовим збільшенням розміру та кількості таких областей (рис. VI.9б, див. ділянку окреслену чорною лінією) стає очевидним, що маємо справу із принципово іншою структурою, яка одержується внаслідок утворення регулярних розривів в дротах наносітки. Зокрема, вже на рис. VI.9в спостергіаємо чітко окреслені області

(для наочності одну з них окреслено білою лінією) де замість періодичного масиву круглих лунок спостерігаємо періодичне розташування пагорбів трикутної форми. Нарешті, в разі досить тривалого перебування ємності з боразіном при кімнатній температурі, стандартна процедура осадження плівки давала результат, що зображено на рис. VI.9г. В такому випадку вже практично не спостерігаємо круглих лунок, натомість майже всю поверхню займають нанорозмірні трикутні пагорби. При цьому, просторова періодичність розташування цих пагорбів приблизно така сама як і у звичайної BN-наносітки, до того ж аналогічною є й відсутність дальнього порядку. Загалом же, стосовно рис. VI.9 важливо зауважити, що чітка кореляція між часом зберігання боразіну та результуючою морфологією поверхні є відсутньою. Це власне пов'язано із кімнатною температурою (а як наслідок і термічною експозицією), що не була контрольованим параметром, а також із різним ступенем полімеризації боразіну в момент надходження його від виробника. В останньому випадку неконтрольованим був як час транспортування так і температура в якій перебував контейнер (поштове відправлення). В результаті, методом проб та помилок, було встановлено, що для уникнення ефектів відображених на рис. VI.9, тобто для гарантованого нанесення атомарно чистого моношару BN, слід зберігати його при температурах рідкого азоту (в твердому стані, на вигляд нагадує звичайну кригу) увесь час безпосередньо після завершення синтезу в хімічній лабораторії виробника, а нагрівання до кімнатної температури здійснювати безпосередньо перед напуском парів $H_3B_3N_3H_3$ у надвисоковакуумну камеру.

Виходячи з обгрунтованого припущення, що зміни морфології поверхні в ряду зображень на рис. VI.9а-г спричинені зниженням ефективного парціального тиску парів боразіну, цікаво було з'ясувати яким буде стан поверхні, якщо в процесі осадження плівки він взагалі впаде до нуля. Для цього було проведено реперний експеримент в якому монокристал рутенію тривало відпалювався у надвисокому вакуумі при температурі 1050 °К, проте взагалі без напуску парів боразіну. В усьому ж іншому, приготування поверхні (іонне розпорошення та витримка в кисні)

було ідентичним до типової процедури нанесення плівки BN, як описано у попередньому підрозділі. В результаті було одержано поверхню, СТМ зображення якої наведено на рис. VI.10, і яка являє собою гексагональний масив пагорбів із середньою періодичністю ~ 3 нм. На зображенні VI.10а розміром 86 × 86 нм видно, що аналогічно до рис. VI.9б дальній порядок наноструктури є відсутнім. Окрім того, покриття поверхні такою наноструктурою не є стовідсотковим, присутні також і атомарно гладенькі ділянки на яких не можна розрізнити ніяких регулярних особливостей. На зображенні меншого розміру (16 × 16 нм, рис. VI.10б) можна вже розрізнити (хоча й на рівні шумів) окремі атоми в поверхневій кристалічній гратці, окремі атомні вакансії, а також приблизно трикутну форму пагорбів (висота ~ 0.1 нм, латеральний розмір ~ 1 нм), що формують періодичну наноструктуру. Поверхнева структура зображена на рис. VI.10 є ідентичною до тієї, яку було виявлено іншими авторами після прогріву монокристалів Ru(0001) у надвисокому

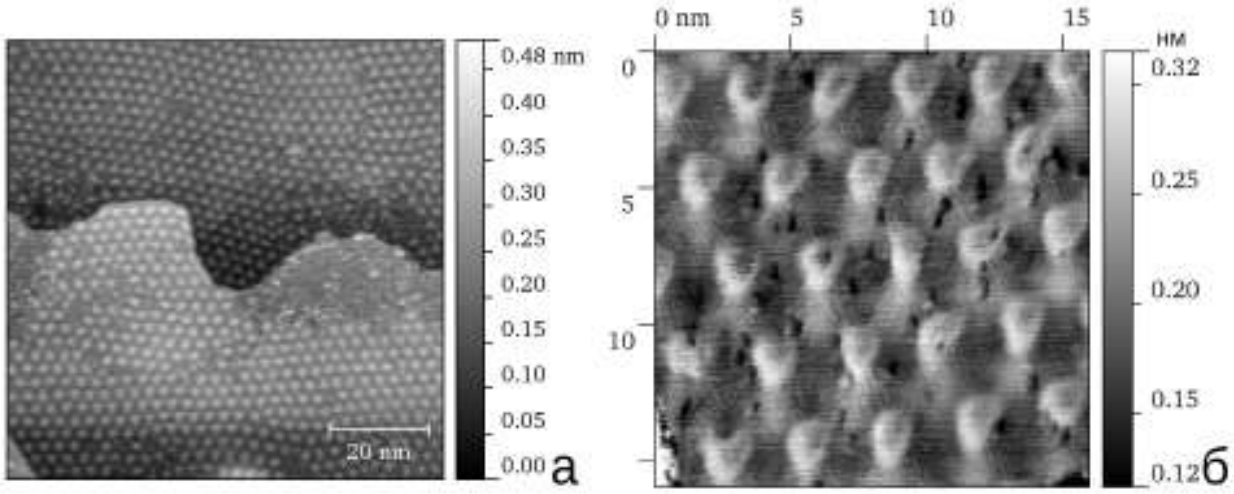

Рис. VI.10. СТМ зображення моношару графену на Ru(0001). (а) Розмір поля зору: 86 × 86 нм, тунельна напруга на зразку 0.4 В, тунельний струм 4.5 нА; (б) 16 × 16 нм, 0.05 В, 10 нА;

вакуумі [144,280]. В цих роботах було надійно встановлено, що подібна періодична суперструктура утворюється внаслідок покриття графеном підкладинки Ru(0001), джерелом якого є сегрегація вуглецю з об’єму монокристалу на його поверхню при

підвищених температурах. Просторово-періодична модуляція графенового шару по висоті з'являється внаслідок локальних змін координації при накладанні кристалічних граток графену та рутенію (аналогічно до того, що відбувається у випадку BN/Ru(0001), як описано у попередньому підрозділі). При цьому просторове биття двох близьких за параметрами граток буде мати період, що складається з 11-ти комірок рутенію 11×0.271=2.98 нм або 12-ти комірок графену 12×0.246=2.95 нм, тобто ~ 3 нм, що й спостерігається на СТМ зображеннях (рис. VI.10) − фактично, ця структура може вважатися реперною.

Подібність морфології поверхні на рис. VI.9г та VI.10а підтверджує достатньо природню гіпотезу про те, що при достатньому зниженні ефективного парціального тиску парів боразіну утворюються плівки із переважним вмістом вуглецю. Також, послідовність СТМ зображень VI.9а-г свідчить про експериментальну реалізацію двовимірних сумішей BN та C різних пропорцій. В той же час, у зв'язку із вищеописаною неконтрольованістю факторів полімеризації боразінової рідини й такою самою неконтрольованістю молекулярного складу атмосфери залишкових газів (які власне і є джерелом вуглецю) під час процедури хімічно-парового осадження, в даному разі не можна вести мову про надійний метод одержання плівки одноатомної товщини із наперед заданим складом. В разі ж постановки такої задачі, очевидно перспективним рішенням буде використання парів молекул які містять в собі як атоми C так і B та N.

Так, на рис. VI.11 показано результати дослідження плівки одержаної на поверхні Ru(0001) із використанням N,N,N-триметилборазіну ($B_3C_3N_3H_{12}$), відповідно до експериментальної процедури описаної у попередньому пункті. На рис. VI.11а наведено СТМ зображення такої поверхні розміром 86 × 86 нм. Видно, що в даному випадку морфологія не є ідентичною до будь-яких зразків описаних раніше в нинішньому розділі. На деяких локальних ділянках тут спостерігаються фрагменти наносітки BN/Ru(0001) із декількома періодами надструктури, але також місцями присутні й нерегулярні фрагменти дротів наностіки, і нарешті

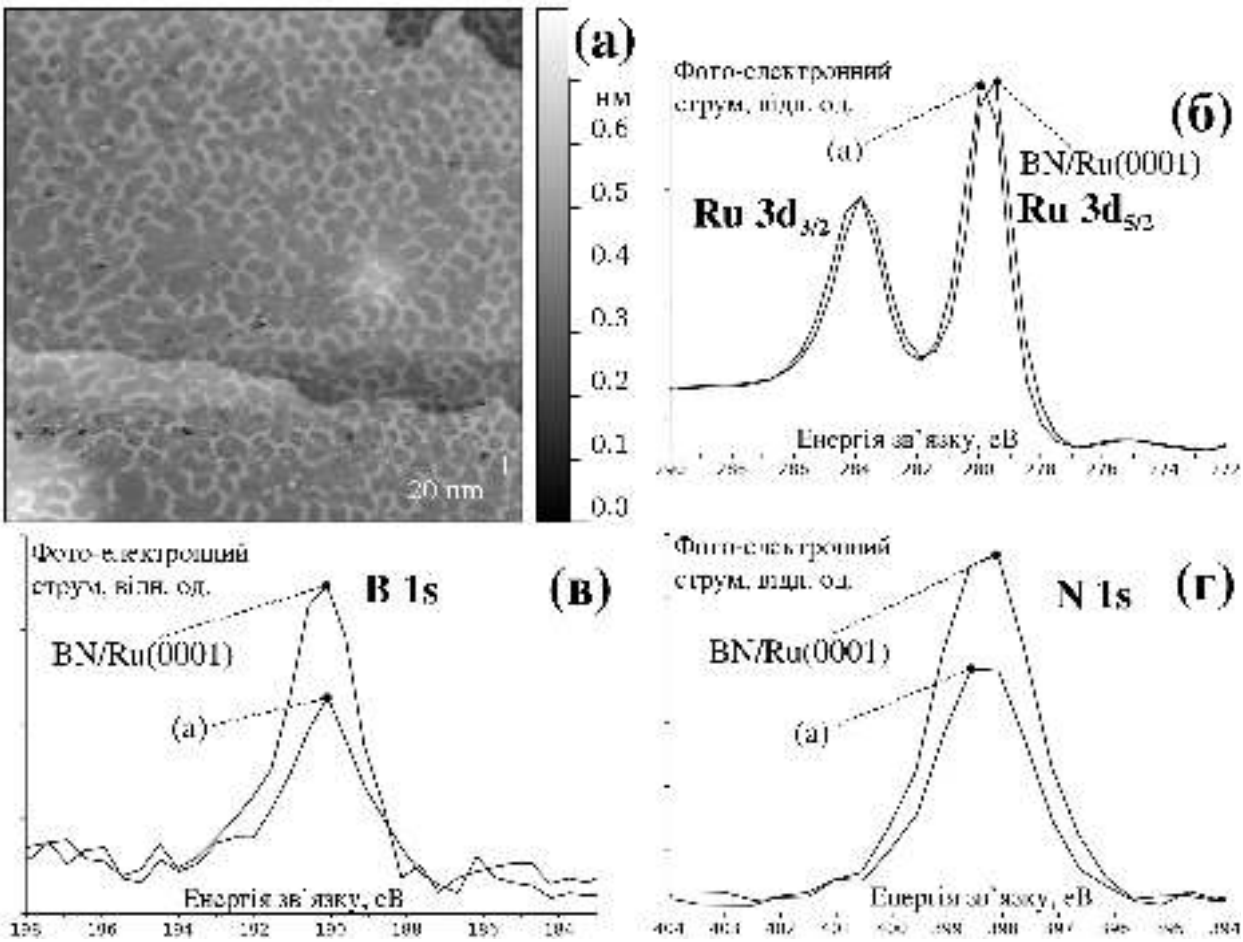

Рис. VI.11. (а) СТМ зображення плівки одержаної внаслідок взаємодії Ru(0001) із парами триметилборазіну ($B_3C_3N_3H_{12}$). Розмір поля зору: 86 × 86 нм, тунельна напруга на зразку 0.4 В, тунельний струм 4.5 нА; Порівняльний ХФЕС аналіз поверхні на зображенні (а) та інтерфейсу BN/Ru(0001) при збудженні випромінюванням Mg K_α hν = 1253.6 еВ: (б) Ru 3d, (в) B 1s, (г) N 1s.

спостерігаємо ще й атомарно гладенькі ділянки, причому на рівні висоти ідентичної до лунок наносітки. Максимальний розмір ділянок із певним типом морфології складає приблизно пару десятків нанометрів.

На рис. VI.11б-г показано ділянки спектрів фото-електронної емісії, що містить лінії емісіїз рівні рутенію $3d_{5/2}$ та $3d_{3/2}$, (б) бору 1s (в) та азоту 1s (г), на яких для порівняння наведено спектральні криві одержані на плівках нанесених із використанням триметилборазіну (як на рис. VI.11а, тобто з часткою вуглецю) та “звичайного” боразіну (як на рис. VI.2б, тобто за умови повної відсутності вуглецю).

На жаль, не дивлячись на очікувану присутність вуглецю на поверхні зображеній на рис. VI.11а, пряме визначення його концентрації на поверхні рутенію методом фото-електронної спектроскопії не є можливим у зв'язку із повним перекриттям енергій електронів емітованих з рівня C 1s (енергії зв'язку в діапазоні від 282 еВ до 286 еВ) та рівня Ru $3d_{3/2}$. Зокрема бачимо, що відмінність між спектрами на рис. VI.11б не перевищує рівня шумів. Таким чином, визначення присутності вуглецю вимагатиме порівняння співвідношення інтенсивностей піків Ru $3d_{3/2}$ та Ru $3d_{5/2}$ в фото-електронних спектрах досліджуваного зразку та реперної безвуглецевої поверхні. Для цього потрібно одержання спектрів із кращими роздільною здатністю та співвідношенням сигнал-шум (зокрема із використанням синхротронного джерела фотонів) аніж ті, що були отримані в нинішній роботі. В той же час, спектри емісії з рівнів B 1s (рис. VI.11в) та N 1s (рис. VI.11г), одержані на зразку із плівкою синтезованою з парів триметилборазіну, демонструють значно меншу кількість бору та азоту аніж на порівняльних спектрах стандартного атомарно чистого моношару BN синтезованого із використанням звичайного боразіну, що корелює із нецілковитим заповненням поверхні наносіткою або її фрагментами, які асоціюються з BN на Ru(0001).

На рис. VI.12 наведено порівняльні СТМ зображення розміром 34 × 34 нм трьох різних плівок 2D матеріалів на підкладинці Ru(0001): атомарно чистий BN (а), плівка одержана з парів триметилборазіну (б) та графен (в). На рис. VI.12а літерами позначено вже знайомі базові елементи наносітки: "p" - лунка (від "pore") та "w" - дріт (від "wire"). Ті ж самі (і так само позначені) елементи присутні й на поверхні зображеній на рис. VI.12б, але додатково спостерігаємо також і латерально незавершені пори "c" (від англ. "cavity") або пори збільшеного діаметру ("p+") і нарешті латерально протяжні гладенькі ділянки "f" (від англ. "flat") довільної форми на рівні висоти аналогічної до пор наносітки. На поверхні графену (рис. VI.12в) відмічено пагорби "r", що формують регулярну (англ. "regular") наноструктуру, а також присутні подекуди нерегулярні "i" (англ. "irregular") варіації висоти. В деяких місцях регулярні пагорби відсутні, що дає локальні

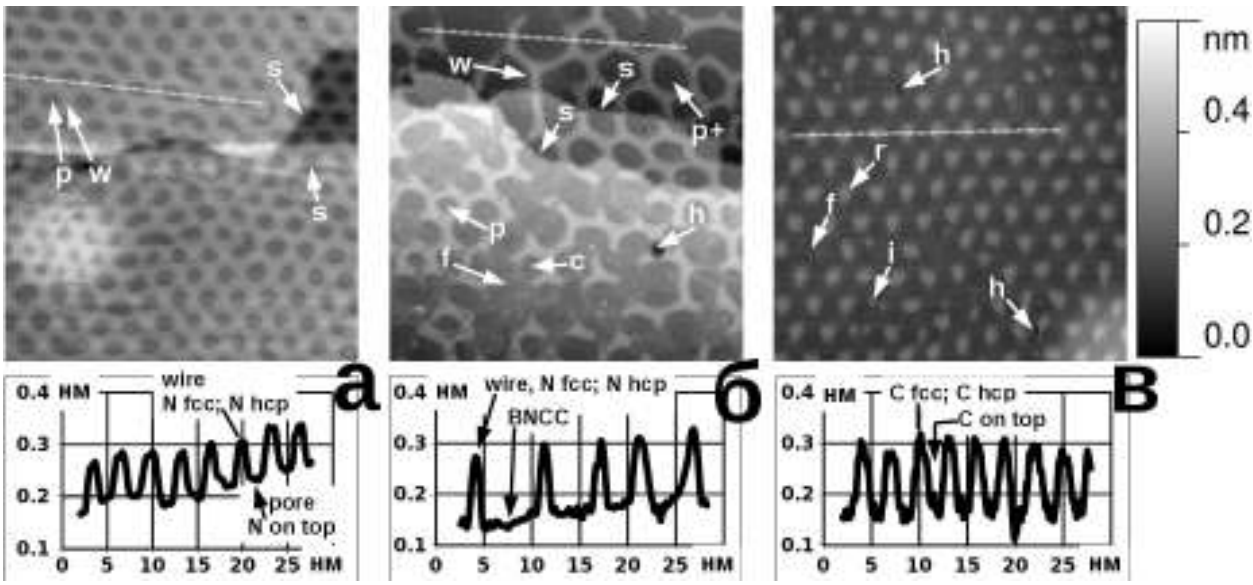

Рис. VI.12. СТМ зображення 34 × 34 нм моношару трьох різних 2D матеріалів на підкладинці Ru(0001): (а) BN отриманий із використанням боразіну, тунельна напруга на зразку 2 В, тунельний струм 1 нА; (б) матеріал отриманий із використанням триметилборазіну, 2 В, 1нА; (в) графен отриманий сегрегацією вуглецю з підкладинки, 0.4 В, 4.5 нА. Знизу від зображень подано поперечні перерізи уздовж білих штрихових ліній.

гладенькі ділянки “f”. Окрім цього, в шарі 2D-матеріалу в невеликій кількості завжди присутні розриви “h” (від англ. “holes”). Цікаво відмітити, шо при переході через атомарні сходинки підкладинки “s” в обох випадках (рис. VI.12а-б) спостерігається однакова тенденція до “з’єднання” дротів нижньої та верхньої тераси, а це також наводить на думку про однаковість їхнього складу та структури − тобто маємо локалізовані області чистого BN у випадку (б). Отже, аналогічно до BN та графену, плівка, що одержується хімічно-паровим осадженням з триметилборазіну, виявляється спонтанно наноструктурованою через наявність нанорозмірних ділянок з двома дискретними рівнями висоти. Це чітко видно на поперечних перерізах наведених знизу від СТМ зображень на рис. VI.12. Важливо розуміти, що вимірювана величина перепаду висот між вищими та нижчими ділянками може дещо варіюватися в залежності від стану СТМ вістря та величин тунельної напруги та струму. Так, для чистого BN/Ru(0001) на рис. VI.2б

спостерігається перепад висот між дротами та порами, що дорівнює ~ 0.15 нм, в той час як на рис. VI.12а для тієї самої поверхні маємо ~ 0.07 нм. Для суміші вуглецю, бор та азоту на рис. VI.12б цей перепад складає ~ 0.13 нм, тобто дещо менше аніж на рис. VI.2б але суттєво більше аніж на рис. VI.12а. Таким чином, точне визначення різниці висот між сильно- та слабко-зв'язаними ділянками BN на Ru(0001) за допомогою лише СТМ не є можливим (по суті через ефекти локальної густини електронних станів) і потребує ab-initio розрахунків оптимізованої кристалічної структури інтерфейсу.

Як вже згадувалося вище, моделі наноструктурованих інтерфейсів BN/Ru(0001) та g-C/Ru(0001) було підтверджено розрахунками з перших принципів (згідно теорії функціоналу густини). Оскільки в нинішньому підрозділі маємо справу із плівкою, що вірогідно складається як з азоту та бору так і вуглецю, було вирішено провести порівняльні розрахунки рівноважної структури цих інтерфейсів із 2D сумішшю BN та C на Ru(0001). Такі розрахунки було проведено у співробітництві із колективом департаменту матеріалознавства та наноінженерії університету Rice (Хьюстон, США) із використанням загальновідомого пакету програмного забезпечення VASP (абрев. англ. "Vienna ab initio simulation package"). За допомогою цього програмного пакету здійснювалися розрахунки повної енергії системи багатоелектронних атомів виходячи з теорії функціоналу густини в наближенні локальної густини (англ. LDA, "local density approximation") до істинного обмінно-кореляційного потенціалу. Досліджувані структури релаксувалися до зниження сил Геллмана-Фейнмана на іонні остови атомів нижче значення 0.05 еВ/Å, після чого рівновжана структура інтерфейсу вважалася встановленою.

На рис. VI.13 показано такі рівноважні структрури для наступних інтерфейсів: (а) g-C/Ru(0001), (б) BN/Ru(0001) та (в) BNC_2/Ru(0001). Кристалічну гратку останньої плівки було побудовано виходячи із моношару графену в якому половину димерів вуглецю (обраних випадковим чином в межах повторюваної суперкомірки надструктури розміром 13 × 13 елементарних комірок рутенієвої

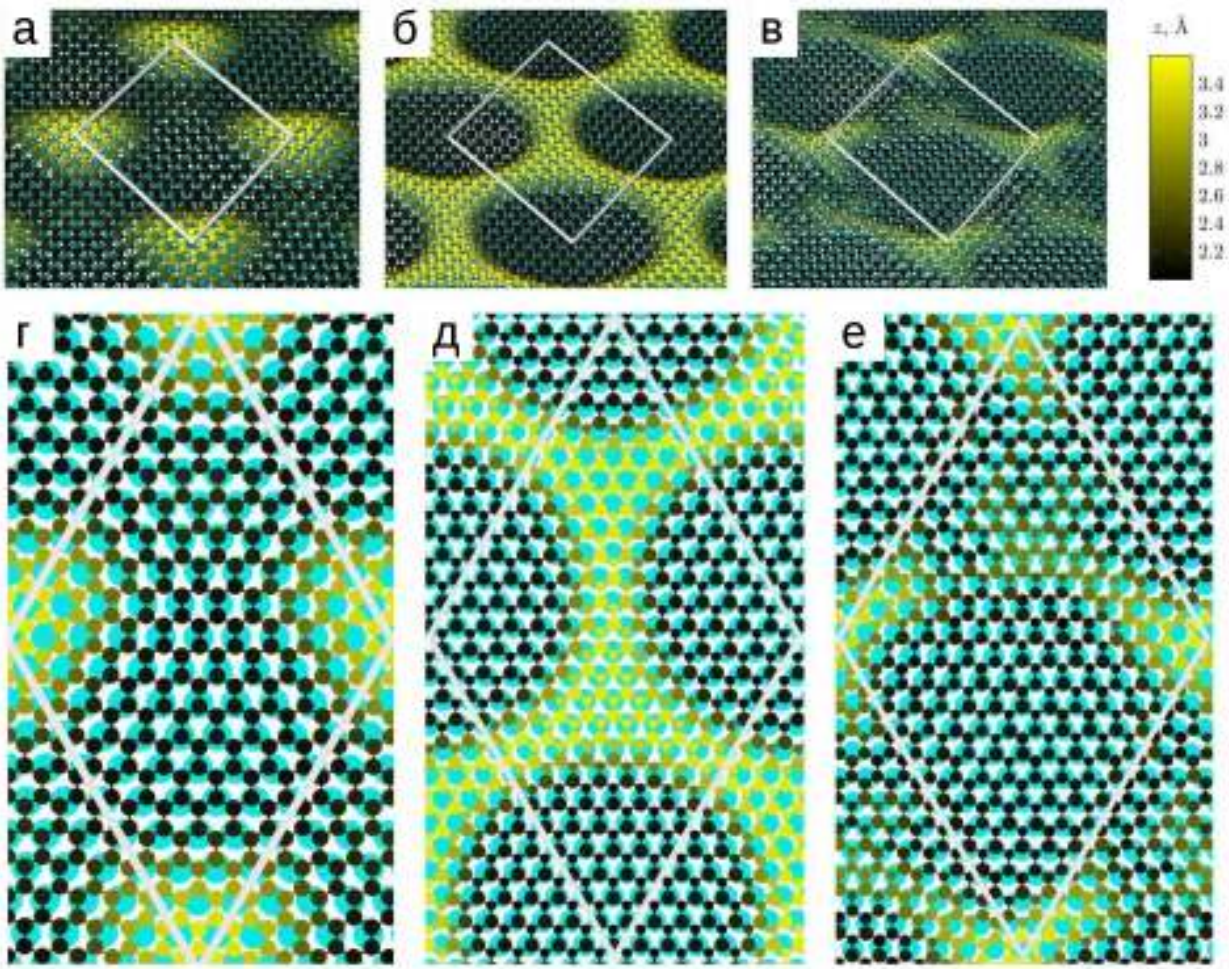

Рис. VI.13. Рівноважна атомарна структура інтерфейсів: (а,г) g-C/Ru(0001), (б,д) BN/Ru(0001) та (в,е) BNCC/Ru(0001). (а-в) – квазітривимірні проекції, (г-е) – вигляд зверху. Діаметр атомів відповідає (г) Ru – більший, C – менший; (д) Ru – найбільший, N – середній, B – найменший; (е) в порядку зменшення діаметру – Ru, N, C, B.

підкладинки) замінювалася димерами BN. Це давало плівку із тим самим співвідношенням атомів C, B та N, що й в молекулі триметилборазіну, пари якого використовувалися для осадження плівки зображеної на рис. VI.11а, VI.12б. У верхньому ряду на рис. VI.13 показано тривимірні атомарні моделі усіх трьох інтерфейсів, а в нижньому ряду вигляд на них зверху. В обох типах графічних репрезентацій використовується також кольорове (в електронній версії) кодування висоти атомів згідно шкали наведеної у правому верхньому куту. Видно, що результати теоретичних розрахунків (рис. VI.13 а-б) чудово узгоджуються із

експериментальними результатами одержаними в нинішній роботі та ранішими розрахунковими результатами інших авторів. Бачимо чітке відтворення періодичних масивів пагорбів для графенової плівки та лунок для плівки нітриду бору.

Новий та нетривіальний результат даного розрахунку полягає в особливостях структури зображеній на рис. VI.13в,е, а саме в тому, що вигин площини BNCC є значно слабкішим аніж у випадках BN та C. Такий висновок можна зробити на основі візуального враження більш гладенької поверхні у випадку VI.13в у порівнянні із VI.13а-б, що підтверджується стандартним середньоквадратичним відхиленням вертикальних координат усіх атомів 2D шару, що дорівнює 0.038 нм для BNCC, 0.044 нм для C та 0.052 нм для BN. При цьому, більшість атомів плівки знаходяться на однаковій висоті, а невеликі пагорби спостерігаються лише в кутах ромбічної суперкомірки. Звичайно ж, що реальна суміш BNCC одержана в експерименті не може бути строго впорядкованою у надструктуру як на рис. VI.13в,е, адже порядок вбудовування атомів N, B та C у кристалічну гратку вирощуваної плівки буде хаотичним. Це означає, що пагорби, які в даному моделюванні виникають у кутах ромбічної суперкомірки, на реальній поверхні будуть позиціоновані хаотичним чином, що дійсно спостерігається на ділянках типу “f” на рис. VI.12б. Також, відсутність просторової повторюваності у візерунку взаємного розташування атомів B, N та C не повинна змінити загальної характеристики вигнутості 2D матеріалу, оскільки в модельному випадку (рис. VI.13в,е) перебрано досить велику кількість координацій між атомами Ru, B, N та C. Таким чином, ділянки типу “f” на рис. VI.12б (тобто ділянки поверхні без суттєвого періодичного або неперіодичного вертикального вигину із латеральними розмірами більшими за стандартну пору “p” або “c”) можна приписати суміші зі стехіометрією BNCC. Тобто, це є ділянки 2D матеріалу в якому нітриду бору та вуглець змішані на атомному (субнанометровому) рівні, на відміну від ситуації на рис.VI.9в, де наявне перемішування на рівні порядку ~ 10 нм (оскільки присутні 2D гранули відповідного розміру із морфологією притаманою або BN, або C). Дроти наносітки “w” на рис. VI.12б (причому як ті, що належать фрагментам типової

“наносітки” так і зі спотвореною геометрією, або поодиноко розташовані шматки) є однозначно ділянками BN у яких атоми азоту розташовані на “fcc” або “hcp” місцях адсорбції поверхні Ru(0001). Те саме, звичайно ж, справедливо й для дротів наносітки на рис. VI.12а. Повертаючись до рис. VI.12б, стосовно матеріалу плівки в безпосередній близькості від дротів на ділянках “p+” або “f” можна сказати, що це може бути як суміш BNCC так і чистий BN в якому атоми азоту розташовані на “on top” місцях адсорбції Ru(0001), через практично однакові відстані плівка-підкладинка в цих двох ситуаціях (і те саме справедливо для регулярних пор стандартної наносітки BN/Ru(0001) на рис. VI.12а). Нарешті, зазначимо, що в чистому графені на Ru(0001) регулярні пагорби відповідають атомам C на “fcc” або “hcp” місцях адсорбції (слабкий зв’язок, більша відстань від підкладинки до плівки), в той час як решта ділянок навколо пагорбів розташовані в “on top” положеннях (сильний зв’язок, менша відстань плівка-підкладинка).

В світлі вищевстановленого факту перемішування BN та C в атомному та нанометровому масштабах було також цікаво дослідити й макроскопічний рівень однорідності одержуваних плівок. З цією метою, за допомогою метолики МЕНЕ було одержано зображення ділянки (діаметр поля зору 50 мкм) поверхні BN/Ru(0001) для випадку коли процедурі хімічно-парового осадження нітриду бору передувала недостатньо довга витримка в кисні при підвищених температурах (лише декілька хв замість стандартних декількох десятків хв, див. опис в попередньому підрозділі). На рис. VI.14а-в наведено зображення в різних режимах однієї й тієї самої ділянки такого зразка (а-б – моноенергетичний режим, а – електрони падають на зразок із кінетичною енергією 4.4 еВ, б – електрони не долітають до зразка, оскільки їхня кінетична енергія є на 1.15 еВ нижчою за потенціальну в площині поверхні зразка; в - інтегральне зображення сформоване з фотоелектронів, що емітуються внаслідок опромінення фотонами з енергією 100 еВ). Бачимо, що на досліджуваній ділянці присутні різноманітні (за формою та латеральним розміром) неоднорідності, зображення яких характеризується різними контрастом та роздільною здатністю в залежності від режиму роботи мікроскопа.

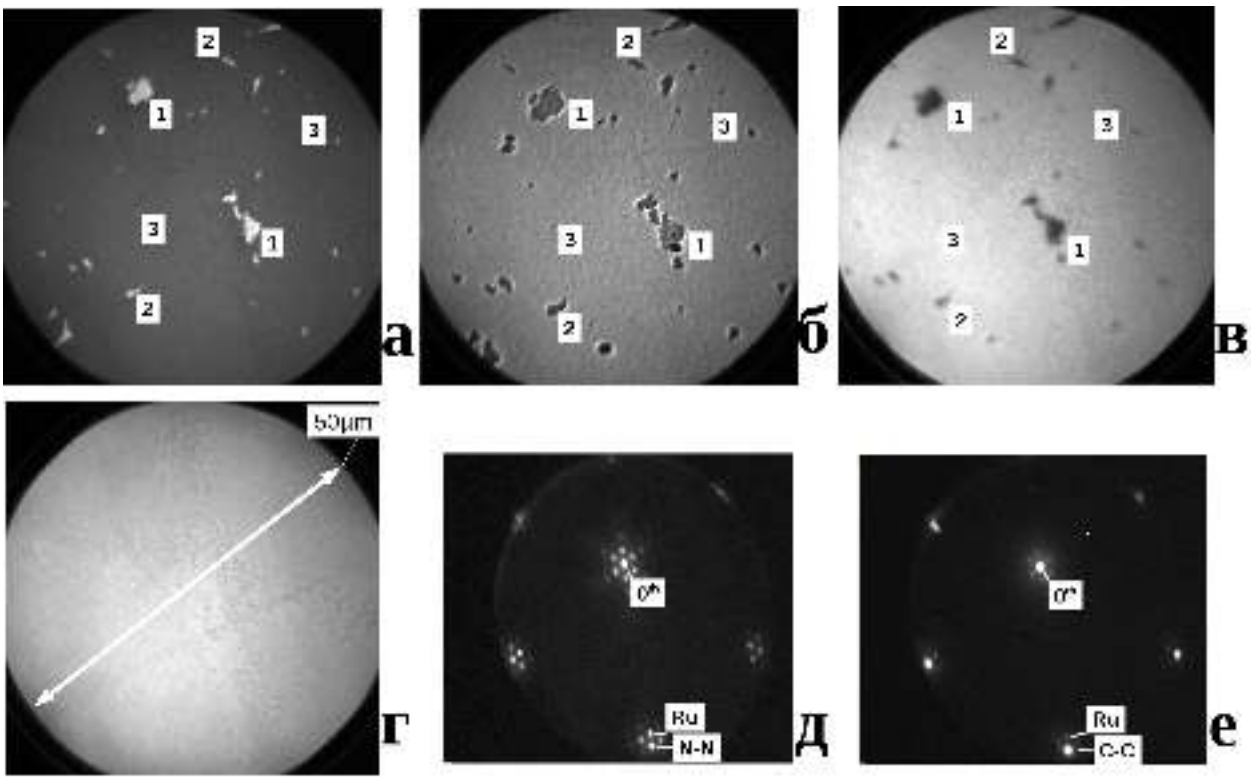

Рис. VI.14. Поверхня Ru(0001) із покриттям BN та C змішаних на макроскопічному рівні. (а-в) Зображення в електронах низьких енергій (діаметр поля зору 50 мкм, одна й та сама ділянка на зразку): а) енергія електронів 4.4 еВ; б) енергія електронів нижча на 1.15 еВ за необхідну для досягнення поверхні; в) інтегральне зображення в фото-електронах при опроміненні поверхні фотонами з енергіями 100 еВ; г) Порівняльне зображення атомарно чистого BN/Ru(0001) в електронах з енергією 10 еВ. (д-е) мікродифракційні картини одержані на зразку (а-в) для енергії електронів 38.1 еВ: д) в центрі на однорідній ділянці; е) на особливості типу 1.

Для порівняння, було одержане зображення (енергія електронів 10 еВ) ідентичного розміру на атомарно-чистому зразку BN/Ru(0001), який було приготовано за стандартною процедурою, рис. VI.14г. На цьому зображенні є відсутніми будь-які притамані досліджуваній поверхні неоднорідності, проте спостерігається лише зернистість мікроканальної пластинки (детектор зображення) візерунок якої є артефактом вимірювальної установки та спостерігався на усіх зображеннях незалежно від зразку. На центральній однорідній ділянці поверхні на зразку рис. VI.14а-в було одержано картину мікродифракції, яку наведено на

рис. VI.14д. Вона є ідентичною до тієї яка одержувалась на довільно обраній ділянці зразка на рис. VI.14г, та співпадає за своїми характеристиками із картинами макродифракції для атомарно чистого інтерфейсу BN/Ru(0001) (рис. VI.3б-е). Таким чином, усе вказує на те, що однорідний фон на зображеннях рис. VI.14а-в відповідає покриттю BN, в той час як неоднорідності на цьому фоні характеризувались відмінною дифракційною картиною, яку наведено на рис. VI.14е. Останню було ідентифіковано як таку, що відповідає інтрефейсу між графеном та Ru(0001), а відтак зроблено висновок про наявність в плівці BN вуглецевих включень із латеральними розмірами аж до декількох мкм у випадку недостатньої попередньої витримки монокристалу рутенію в молекулярному кисні при підвищених температурах. В результаті, за допомогою методики МЕНЕ було оптимізовано параметри ексреиментальної процедури приготування плівок BN/Ru(0001) задля гарантування атомарно чистого інтерфейсу в макроскопічному масштабі.

VI.2.3. 2D-$(BN)_xC_y$/Ru(0001) – заключення та подальші перспективи

Досліджена в даному підрозділі система типу “2D-плівка на металевій підкладинці” є надзвичайно цікавою з точки зору практично необмеженої кількості варіацій атомарної структури. Створені в нинішній роботі суміші бору та азоту з вуглецем очевидно не вичерпують усього різноманіття двовимірних кристалічних граток для різних комбінацій цих речовин, а лише демонструють можливість перемішування від атомарного масштабу до десятків мікрометрів. Очевидно, що в залежності від розміру зерен нітриду бора та графену а також їхнього взаємного розташування, впорядкованості або розупорядкованості, щоразу одержуватимемо новий 2D матеріал із новими макроскопічними властивостями. В той же час, навіть це різномаїття є лише підмножиною вже цілого класу матеріалів які можна вважати двовимірними [281]. Оскільки графен є надзвичайно хорошим провідником, в той час як нітрид бора – ізолятором, то очевидною є перспектива застосування таких сумішей у наноелектроніці, оскільки варіюючи склад можна буде керувати шириною

забороненої зони та електричною провідністю [282]. Це дає можливість уявити навіть суто двовимірні (тобто товщиною в один атом) наноелектронні схеми де в площині 2D матеріалу зустрічаються області графену (провідник), суміші бор-азот-вуглець (напівпровідник), та нітриду бора (ізолятор) відповідних геометричних форм. Нарешті, для повноти розгляду варто згадати і вельми плідні дослідження комбінації BN та C в третьому вимірі, тобто плівкові гетероструктури типу графен/BN/Ru(0001) [283].

Застосована в нинішній роботі рутенієва підкладинка, хоча й не може розглядатися в контексті практичного застосування через надзвичайно високу собівартість, але є найкращою з точки зору візуалізації латерального розподілу BN та C із максимально можливою роздільною здатністю. Внаслідок надзвичайно сильної взаємодії рутенію із матеріалом 2D плівки виникає спонтанна наноструктуризація останньої, причому із яскраво вираженими відмінностями морфології в залежності від хімічного складу. Реєстрація цих відмінностей, а відтак і візуалізація їхнього просторового розподілу в площині плівки є можливою завдяки екстраординарній роздільній здатності такої експериментальної методики фізичної електроніки як СТМ. Варто зазначити, що аналогічних результатів можна було б досягти й за допомогою високоенергетичної електронної мікроскопії на просвіт, яка в комбінації зі спектроскопією характеристичних втрат енергій електронів також досягає елементної ідентифікації на атомному рівні, проте лише у випадку вільно підвішеної плівки або ж на вельми тонкій підкладинці, яка є слабким розсіювачем електронів. У випадку нанесення 2D-плівки на масивну металічну підкладинку, єдиною можливістю дослідження її наноструктуризації та латерального розподілу хімічно однорідних ділянок у загальному випадку довільної суміші $(BN)_xC_y$ є застосування СТМ методики. Подальшим розвитком цього напрямку досліджень може стати застосування сканувальної тунельної спектроскопії (СТС), що дозволить встановити кореляцію між елементним складом, морфологією (наноструктуризацією) та електронними властивостями (локальною густиною вільних або зайнятих електронних станів) цього класу 2D матеріалів.

Висновки до розділу VI

1. Методом хімічно-парового осадження на підкладці Ru(0001) одержано спонтанно наноструктуровані шари двовимірного нітриду бора (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.

2. Комбінацією методів хімічно-парового осадження та сегрегації вуглецю з об'єму монокристалу на підкладці Ru(0001) одержано спонтанно наноструктуровані двовимірні суміші $(BN)_xC_y$/Ru(0001) різної стехіометрії та просторового масштабу перемішування, методом СТМ визначено характерні для них типи морфології та параметри наноструктуризації, запропоновано атомарні моделі інтерфейсів $(BN)_xC_y$/Ru(0001), зокрема ідеально змішаного BNC_2/Ru(0001), який не є наноструктурованим.

Розділ VII

Мезо- та наноскопічні аспекти взаємодії металів та газів з поверхнями $(BN)_xC_y$/Ru(0001)

Виходячи з результатів попереднього розділу, де було чітко встановлено факт спонтанної наноструктуризації двовимірного матеріалу на металічній підкладинці, виникло логічне припущення, що такі поверхні можуть слугувати своєрідними “темплатами” (англ. “template” – структура, що задає форму) для подальшого самозбирання речовини в нанометровому масштабі. В найпростішому випадку такою речовиною можуть бути атоми металу, наприклад Au, що є яскравим прикладом елемента зі зміною властивостей при подрібненні до наночасток. Тому, в нинішньому розділі було досліджено можливість створення наночасток золота за допомогою нанотемплати BN/Ru(0001). З порівняльною метою на цій нанотемплаті було досліджено інший метал – паладій. Ці дослідження лягли в основу публікацій [284-285]. Відомо, що наночастки металів можуть бути ефективними каталізаторами певних хімічних реакцій, а відтак виявляється важливою стійкість систем типу наночастки + темплата в умовах, при яких ці реакції протікають. У зв’язку із цим, наступним напрямком дослідження в даному розділі стало з’ясування впливу підвищених температур та агресивного газового середовища (кисню) на шаруваті системи типу Au/BN/Ru(0001), Pd/BN/Ru(0001) та BN/Ru(0001) [286]. Для більш повного розуміння пасивуючого впливу одноатомного шару BN на рутенієву підкладинку, в даному розділі здійснюється порівняльний розгляд взаємодії молекулярного кисню із розігрітим зразком Ru(0001), де вивчаються різні режими окислення цієї металічної поверхні в нанорозмірному масштабі та можливості спонтанної наноструктуризації плівки RuO_2 (тобто в системі, де плівка росте зі споживанням матеріалу підкладинки), а також структури плівки Au безпосередньо на Ru(0001). Відповідні результати відображено в публікаціях автора [287-290].

VII.1. Нанотемплатні властивості систем $(BN)_xC_y$/Ru(0001)

VII.1.1. Експериментальне приготування систем Me/$(BN)_xC_y$/Ru(0001) та їхнє дослідження.

В даних експериментах було використано напрацювання з попереднього розділу роботи, де було встановлено рецептуру гарантованого одержання чистого BN/Ru(0001) або ж змішаного $(BN)_xC_y$/Ru(0001) двовимірного матеріалу та його контролю за типом морфології спостережуваної в СТМ. Після завершення вирощування плівки BN та охолодження зразка до кімнатної температури (в тій самій надвисоковакуумній камері, тобто без виносу у повітряне середовище), на його поверхню осаджувалися атоми металу (Au або Pd) методом електронно-променевого розпорошення. При цьому джерело електронів (термокатод) було екрановано від поверхні зразка екраном із примусовим водяним охолодженням. Мішенню слугувала дротина (діам. 0.25 мм) з відповідного металу, вершина якої бомбардувалася електронами з енергією 800 еВ та струмом порядку декількох мА. Потік атомів металу до поверхні зразка контролювався шляхом вимірювання струму іонів на спеціальний витягуючий електрод, що утворювалися внаслідок іонізації атомів металу, які випарувалися з мішені під дією електронного бомбардування. Типова швидкість напорошення на зразок складала 0.1 МШ/хв. Контроль за чистотою напорошених плівок, а також за кількістю металічного адсорбату на поверхні здійснювався за допомогою методик електронної спектросокпії, так само як описано в експериментальній частині попереднього розділу. Після нанесення металу зразок міг бути прогрітим до необхідної температури шляхом прямого контакту із розжареним керамічним нагрівачем, знову ж таки, без взаємодії із будь-яким зовнішним газовим середовищем. Адсорбція сторонніх молекул на поверхню Au/Ru(0001) здійснювалася внаслідок контрольованого напуску парів додекантіолу ($C_{12}H_{25}SH$) або адамантану ($C_{10}H_{16}SH$) у надвисоковакуумну камеру в якій знаходився зразок.

VII.1.2. Вторинні наноструктури в системі Me/$(BN)_xC_y$/Ru(0001)

Розглянемо морфологію шару золота адсорбованого при 300 ºК у надвисокому вакуумі на BN/Ru(0001). На рис. VII.1 наведено відповідні СТМ зображення (86 × 86 нм) із різними ступенями покриття. За найменшої кількості адсорбованого Au (0.1 МШ, рис. VII.1а), на фоні добре відомої з попереднього підрозділу “наносітки” спостерігаємо велику кількість наночасток переважно круглої форми з діаметром до 2 нм, більшість з яких розташовуються всередині лунок. Це свідчить про те, що безпосередньо після адсорбції атоми Au дифундують на поверхні 2D плівки доки не потрапляють у лунки, які відіграють роль центрів зародкоутворення майбутніх наночасток. Таким чином спонтанно наноструктурований інтерфейс BN/Ru(0001) дійсно відіграє роль нанотемплати для створення вторинних наноструктур у вигляді наночасток золота. Основною властивістю 2D шару, яка сприяє цьому, є його розбиття на два типи нанорозмірних областей (“лунки” та “дроти”) із очевидно відмінною електронною структурою та як наслідок – різними адсорбційними властивостями.

Подальше збільшення ступеню покриття золотом дає якісні зміни спостережуваної морфології адсорбованої плівки. Так, при 0.2 МШ (рис. VII.1б) окрім круглих наночасток з’являються також і співмірні за латеральним розміром острівці довільної форми, які стають домінуючими за латеральним розміром при 0.3 МШ (рис. VII.1в). В останньому випадку острівці перекривають декілька періодів надструктури BN/Ru(0001) в площині поверхні, залишаючись при цьому по висоті дефінітивно меншими за круглі наночастки (обидва типи нанооб’єктів чітко розрізняються за відтінком сірого). При детальному розгляді, на багатьох острівцях можна помітити також і рел’єф, що відтворює вигин площини BN на Ru(0001), у зв’язку із чим їх можна позначати терміном “репліка”. Острівці – “репліки” конформуються до геометрії 2D матеріалу BN, через що їх можна також вважати 2D острівцями Au, на відміну від круглих наночасток, які виходячи з їхньої висоти є очевидно атомно багатошаровими, тобто 3D об’єктами.

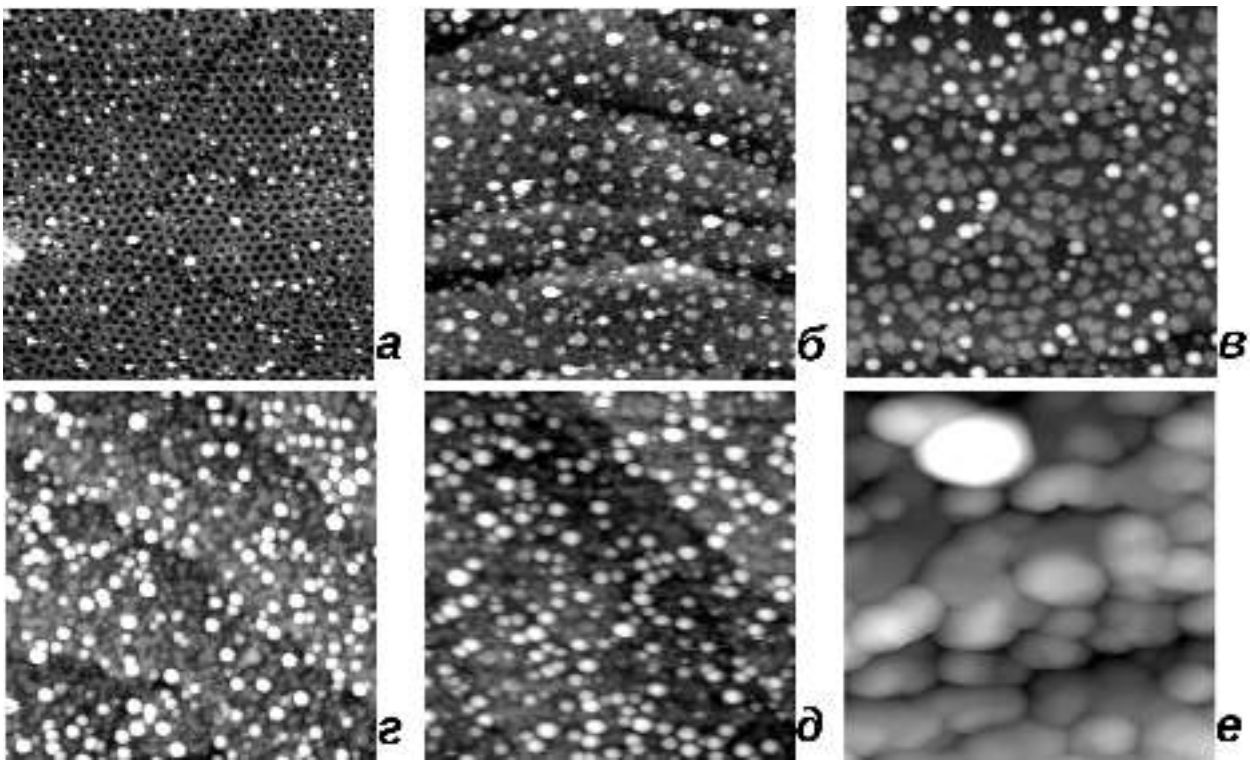

Рис. VII.1. СТМ зображення 86 × 86 нм поверхні зразків Au/BN/Ru(0001) із різним ступенем покриття золотом адсорбованого при 300 ºК у надвисокому вакуумі. ступінь покриття: (а) 0.1 МШ, (б) 0.2 МШ, (в) 0.3 МШ, (г) 0.5 МШ, (д) 1 МШ, (е) 14 МШ; тунельна напруга на зразку: (а) 1.15 В, (б) 1.4 В, (в) 1 В, (г) -1.05 В, (д) 2 В, (е) -1.8 В; тунельний струм: (а) 0.6 нА, (б) 1 пА, (в) 0.5 нА, (г) 5.5 нА, (д) 1 нА, (е) 1 нА.

У випадку покриття 0.5 МШ (рис. VII.1г) кількість 3D острівців суттєво зростає, а проміж сусідніх 2D острівців, краї яких стають надто близькими між собою, виявляється практично неможливим розгледіти первинну нанотемплату BN/Ru(0001). Після змикання сусідніх 2D острівців продовжується ріст 3D острівців по всій поверхні зразка (1 МШ, рис. VII.1д), тобто починаючи з покриття 1 МШ ріст плівки продовжується виключно у тривимірному режимі. При цьому відбувається злиття круглих 3D кластерів та їхнє укрупнення з довільними формами, що демонструє зображення на рис. VII.1е для покриття рівного 14 МШ.

За методикою аналогічною як і для результатів на рис. VI.д-е було проведено порівняльне мікро-дифракційне дослідження чистої нанотемплати BN/Ru(0001) та

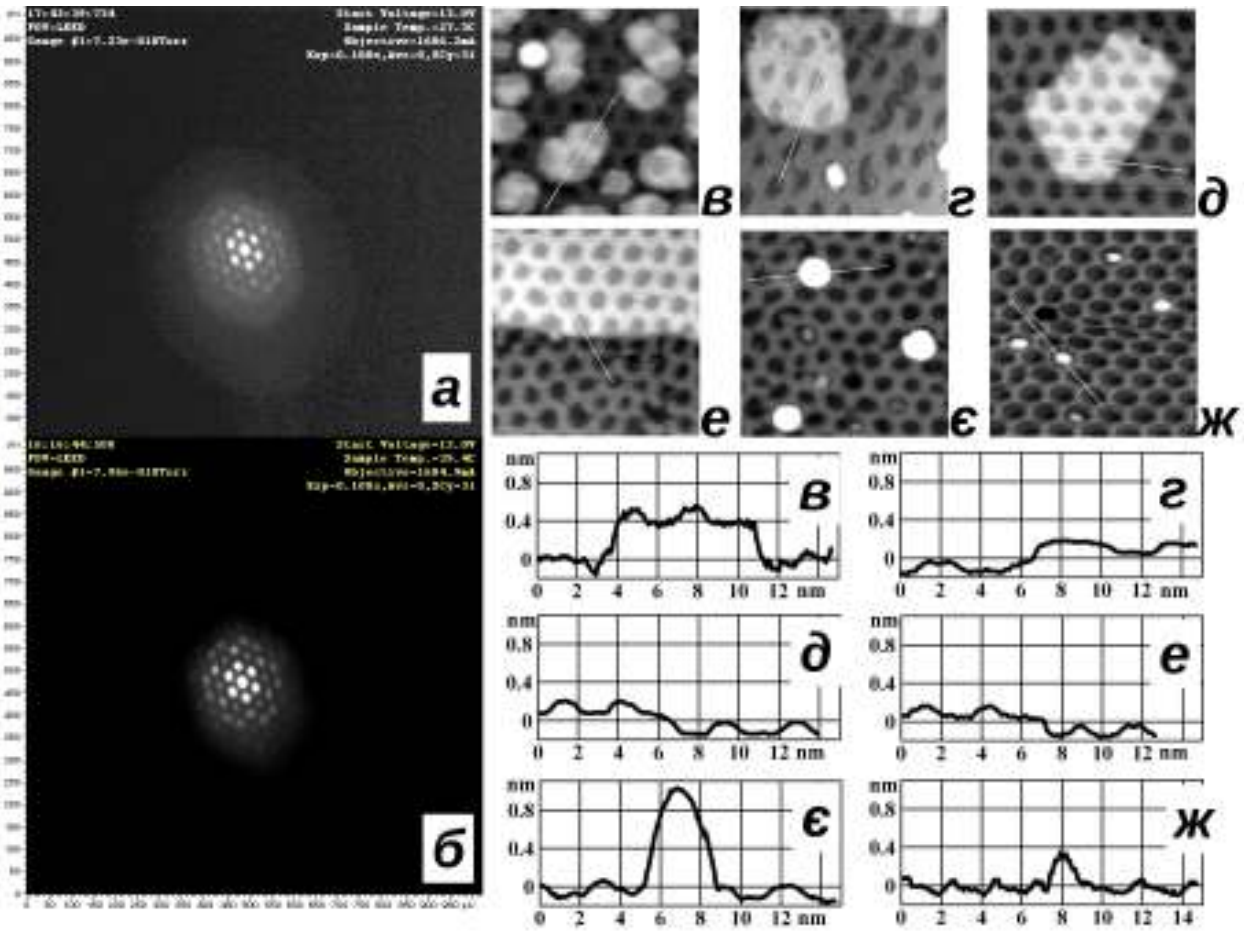

Рис. VII.2. Мікродифракційні картини для енергії електронів 13 еВ: (а) BN/Ru(0001), (б) 1МШ-Au/BN/Ru(0001). СТМ зображення 21.5 × 21.5 нм: (в) 0.3 МШ-Au/BN/Ru(0001), (г) 0.5 МШ-Au/BN/Ru(0001) після прогріву до 1050 ºК, (д-е) BN/Ru(0001), (є) 0.1 МШ-Au/BN/Ru(0001) після прогріву до 875 ºК, (ж) 0.2 МШ-Au/BN/Ru(0001) після прогріву до 1050 ºК. Знизу від СТМ зображень наведено поперечні перерізи уздовж тонких білих ліній.

зразка із 1 МШ Au. На рис. VII.2 наведено відповідні картини мікродифракції одержані за однакових умов: а) на чистій нанотемплаті BN/Ru(0001), б) із покриттям 1 МШ Au. Дифракційна картина, яку дає зразок покритий золотом (тобто вторинна наноструктура), є більш контрастною аніж від первинної “наносітки” BN/Ru(0001), що може видатися дивним з огляду на СТМ зображення рис. VI.1д (на перший погляд там не спостерігається ніякої впорядкованості). Проте, якщо зважити на той факт, що більшість круглих наночасток золота при даному рівні покриття центрується на лунках наносітки, прийдемо до висновку, що

їхнє розташування є корельованим відповідно до кристалічної структури підкладинки. Окрім того, наночастинка золота є, очевидно, значно більш потужним розсіювачем електронів аніж одна суперкомірка надструктури BN/Ru(0001), де розсіювання характерне для періодичності наносітки досягається внаслідок невеликої різниці висот легких атомів (досить слабких розсіювачів електронів) у різних частинах суперкомірки. Саме через ці обставини, дифракційна картина VII.2б виходить більш контрастною аніж VII.2а.

На рис. VII.2 також наведено детальні СТМ зображення типових наночасток та острівців, що виникають при адсорбції золота на BN/Ru(0001). Реплікаційний острівець наведено на рис. VII.2в, його висота складає ~ 0.5 нм, що відповідає двом атомним шарам, проте слід зважати на те, що ця різниця висот вимірюється між Au та BN, які напевно мають вельми різні локальні густини електронних станів. Для металічного острівця ця густина буде скоріш за все значно вищою, а отже його висота переоціненою (на СТМ зображенні в режимі сталого струму). Відповідно до цього, досить імовірним видається одноатомна товщина реплікаційних острівців. На таких острівцях спостерігаємо рел'єф, що повторює вигин наноструктуризації шару BN, як за амплітудою так і за просторовою фазою. Для порівняння, на рис. VII.2г подано зображення типового острівця, що виникає після нанесення 0.5 МШ Au та подальшого прогріву до 1050 ºК. Такі острівці мають суттєві відмінності у порівнянні із реплікаційними, що можна стверджувати, порівнюючи поперечні перерізи (в) та (г). Острівці після прогріву мають значно меншу висоту над оточуючою поверхнею аніж реплікаційні, окрім того, розташування лунок наносітки на прогрітих острівцях не узгоджується по фазі із надграткою оточуючої підкладинки. Після детального аналізу поверхні первинно наноструктурованого інтерфейсу h-BN/Ru(0001), виявилося, що на ньому також присутні (хоча й у досить невеликій кількості) острівці додаткового моношару атомів підкладинки (рис. VII.2д). По суті, такий острівець є просто латерально вельми обмеженою верхньою терасою посеред протяжної нижньої тераси. Острівці на рис. VII.2г-д мають багато спільного – висота та порушення порядку розташування лунок по відношенню до

оточуючої тераси. При цьому, периферії цих острівців є ідентичними до звичайної одноатомної сходинки на поверхні BN/Ru(0001), фрагмент якої зображено на рис. VII.2е, зокрема спостерігаємо ідентичне зшивання наноструктури 2D шару по дротах наносітки зверху та знизу від сходинки. Отже, виходячи з порівняння зображень на рис. VII.2г-е можна прийти до висновку, що острівці, які з'являються на поверхні у великій кількості після відпалювання зразка Au/BN/Ru(0001) до 1050 ºК, знаходяться під шаром BN, а не над ним, як у випадку реплікаційних острівців. В той же час, не можна однозначно стверджувати, що ці острівці складаються з чистого золота, оскільки не можна виключати перемішування атомів Ru та Au після інтеркаляції останніх під плівку BN.

На рис. VII.2є-ж наведено СТМ зображення із різними типами круглих наночасток на BN/Ru(0001), одержані після термічної обробки системи Au/BN/Ru(0001), зокрема, у випадку (є) спостерігаємо наночастки максимально можливого розміру, а у випадку (ж) наночастки які майже точно пасують до розміру пор наносітки. Також на різноманітних зображеннях спостерігались і наночастки із розмірами меншими за діаметр пори, аж до одиночних атомів. Найбільша наночастка (див. поперечний переріз є) має діаметр 4 нм та висоту 0.8 нм, а відповідні параметри для меншої наночастки дорівнюють 2 нм та 0.4 нм. Вважаючи їх частинами сфер із плоським дном, та використовуючу стандартну густину золота, можна оцінити кількості атомів, з яких складаються ці наночастки, рівними ~ 400 та ~30. Проте, варто мати на увазі, шо внаслідок невідворотнього перебільшення розмірів тривимірних об'єктів (через неідеальну геометрію вістря та ефекти локальної густини електронних станів золота та нітриду бору) на СТМ зображеннях, реальні кількості атомів в цих наночастках можуть бути меншими.

На рис. VII.3 наведено ряд СТМ зображень для тих самих кількостей Au, що й на рис. VII.1, які було напорошено на "наносітку" при 300 ºК у надвисокому вакуумі а потім додатково відпалено при температурі 1050 ºК протягом 5 хв. У випадку малих кількостей напорошеного золота: (а) 0.1 МШ та (б) 0.2 МШ, спостерігаємо круглі наночастки, максимальний розмір та кількість яких на ділянці

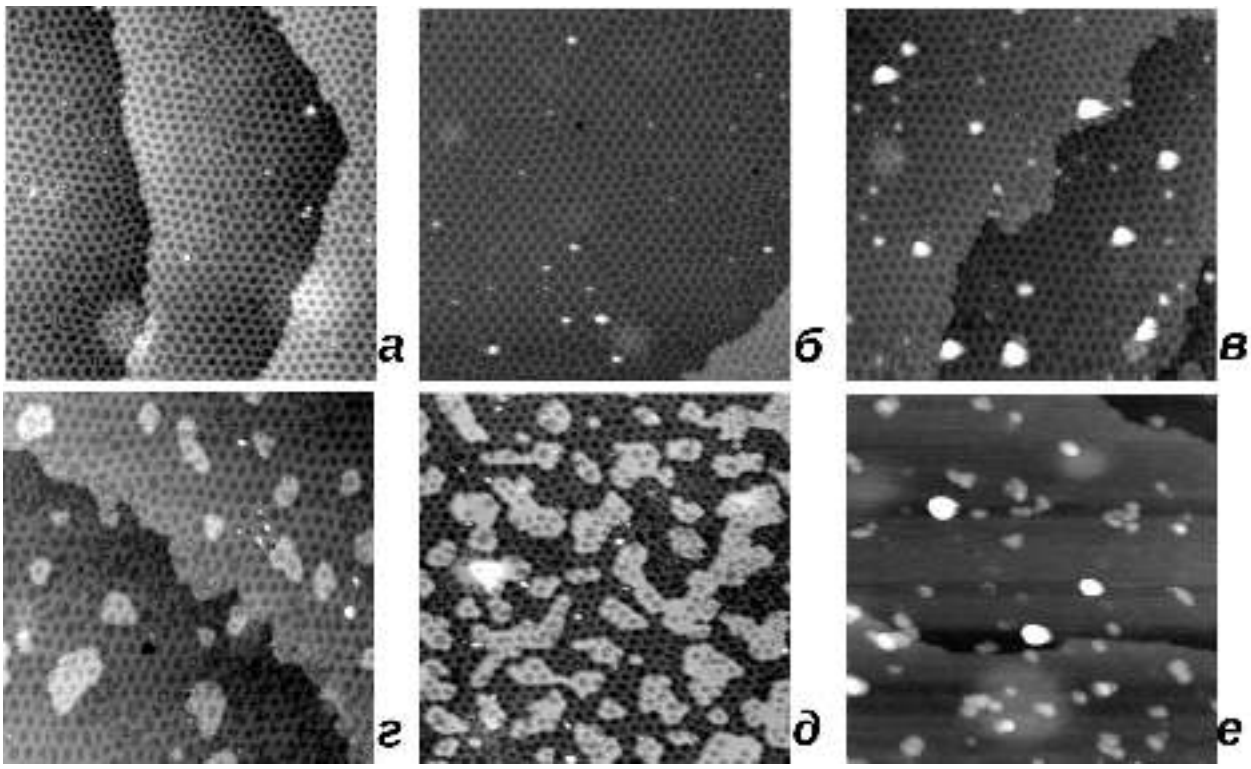

Рис. VII.3. СТМ зображення 86 × 86 нм поверхні зразків Au/BN/Ru(0001) із різним ступенем покриття золотом адсорбованого при 300 ºК у надвисокому вакуумі із подальшою термічною експозицією протягом 5 хв при 1050 ºК. Ступінь покриття: а) 0.1 МШ, б) 0.2 МШ, в) 0.3 МШ, г) 0.5 МШ, д) 1 МШ, е) 14 МШ. Тунельна напруга на зразку: а) 2 В, б) 1.8 В, (в) 2.55 В, г) 1.8 В, д) 1.55 В, е) -1 В. Тунельний струм: а) 3 пА, б) 1 пА, в) 5 пА, г) 1 нА, д) 1 нА, е) 0.5 нА.

фіксованого розміру зростає в унісон зі збільшенням покриття, проте вони вміщуються всередині пор. Ці тенденції продовжується й при збільшенні кількості присутнього Au до 0.3 МШ (рис. VII.3в), проте з'являються нанчастки із латеральним розміром більшим за діаметр пори. Несиметричня форма цих часток на зображенні є артефактом системи зворотнього зв'язку СТМ в режимі сталого струму, найімоврініше внаслідок дуже значної різниці локальної густини електронних станів наночастинки Au та підкладинки BN. При переході до 0.5 МШ Au, тенденція до збільшення наночасток переривається і відбувається якісна зміна морфології прогрітого зразка (рис. VII.3г). А саме, замість наночасток на поверхні з'являються численні острівці, на яких також спостерігаємо наносітку, латеральні

розміри острівців дорівнюють декільком періодам наносітки, один з таких острівців було детально представлено на рис. VII.2г. При збільшенні покриття до 1 МШ Au (рис. VII.3д), кількість та латеральний розмір зразків зростають, причому, на поверхні деяких острівців морфологія наносітки є відсутньою (тобто замість пор наносітки спостерігаємо плоські ділянки на острівцях). Нарешті, при дуже великій кількості нанесеного Au (14 МШ, рис. VII.3е) структура наносітки на поверхні прогрітого зразка повністю зникає. Натомість, знову з'являються численні наночастки, які спостерігаються на атомарно гладеньких терасах без будь-якої видимої структури.

Середня висота острівців на рис. VII.3г-д дорівнює ~ 0.2 нм, що є дуже близьким до 0.21нм – висоти моноатомної сходинки на Ru(0001). Як вже детально обговорювалося стосовно рис. VII.2г, розташування пор наносітки на таких острівцях характеризується порушенням просторової фази відносно наносітки на оточуючій підкладинці, а структура периметру таких острівців є подібною до структури звичайних моноатомних сходинок на поверхні BN/Ru(0001). Вони з'являються внаслідок витримки Au/BN/Ru(0001) при 1050 ºК у великій кількості практично однорідно по всій поверхні зразка (на відміну від дуже рідкісних поодиноких острівців чистого рутенію, як на рис. VII.2д) і асоціюються із моношаровими острівцями матеріалу підкладинки під шаром 2D матеріалу. Оскільки до термічної обробки, золото знаходилося поверх 2D шару, то очевидно, що маємо справу із термічно активованою інтеркаляцію атомів Au між BN(0001) та Ru(0001). При цьому, зважаючи на доволі високу температуру відпалу, видаються можливими два сценарія: утворення одномоношарових острівців з чистого золота, або ж утворення поверхневого сплаву Au-Ru та формування острівців суміші, внаслідок надлишку матеріалу в поверхневому атомному шарі металічної підкладинки.

Для більш детального розуміння термічно стимульованої еволюції складної шаруватої системи Au/BN/Ru(0001), було проведено її дослідження методами електронної спектроскопії. На рис. VII.4 наведено дані Оже спектроскопії для

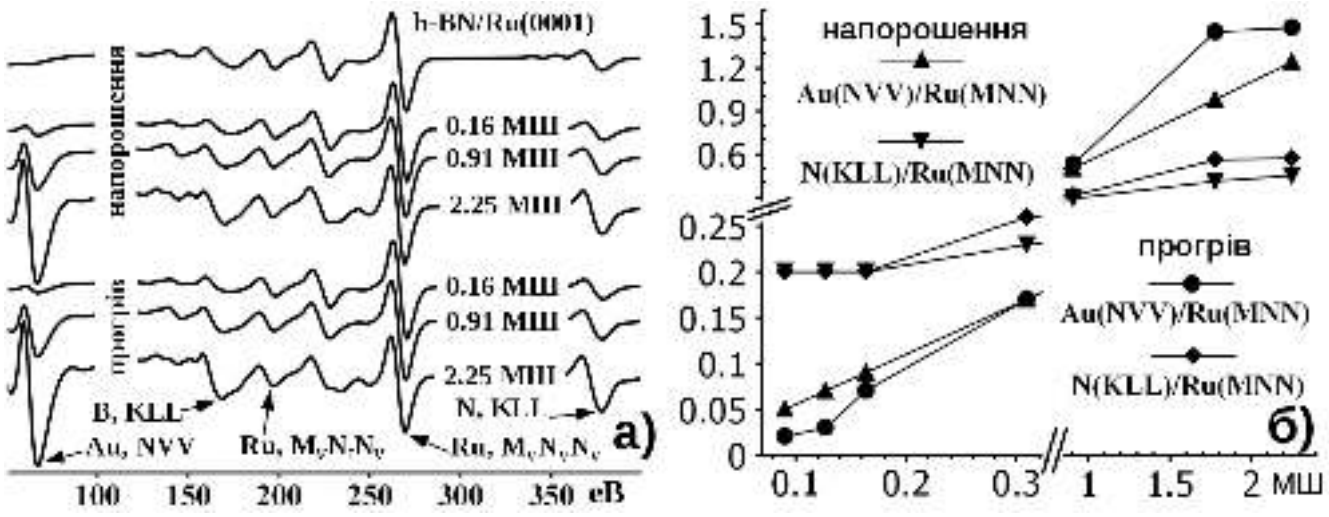

Рис. VII.4. Результати ЕОС дослідження системи Au/BN/Ru(0001) для різних ступенів покриття до та після прогріву при 1050 ºК. а) Спектри EdN/dE (по вертикальній осі у відносних одиницях) одержані в режимі аналогового диференціювання, збуджені первинними електронами з енергіями 3 кеВ; б) відношення інтенсивностей (peak-to-peak) вибраних Оже-ліній золота, рутенію та азоту.

чистої первинної наносітки BN/Ru(0001), а також для різних додаткових ступенів покриття золотом до і після прогрівання при 1050 ºК: (а) спектральні криві, (б) відношення інтенсивностей піків Au(NVV,69eV)/Ru($M_VN_VN_V$,273eV) та N(KLL,379eV)/Ru($M_VN_VN_V$,273eV). Шляхом калібрування було встановлено, що відношення Au(NVV)/Ru($M_VN_VN_V$) = 0.55 відповідає 1 МШ золота нанесеного на чисту поверхню Ru(0001). Важливо зауважити, що наведені спектри чітко демонструють відсутність вуглецевого забруднення внаслідок процедур нанесення металу або прогрівання, про що свідчить незмінна форма та відносна інтенсивність на всіх спектрах ліній рутенію $M_VN_IN_V$ та $M_VN_VN_V$, остання з яких є індикатором наявності вуглецю внаслідок перекриття із лінією C KLL.

Аналізуючи залежність співвідношень від покриття на рис. VII.4б приходимо до висновку, що кількість Au зменшується внаслідок прогрівання, тільки якщо початково напорошена кількість складала менше 0.3 МШ. Це зменшення

відбувається, найбільш імовірно, внаслідок випаровування атомів Au у вакуум. Починаючи з 0.3 МШ, співвідношення Au(NVV)/Ru($M_VN_VN_V$) вже не зменшується внаслідок прогрівання до 1050 ºК, а для початкового покриття більше за 1 МШ спостерігається навіть збільшення цього відношення. Це узгоджується із висновком, зробленим на основі СТМ даних, про інтеркаляцію золота, внаслідок чого атоми Au розподіляються більш рівномірно в площині підкладинки, а отже більш ефективно екранують потік Оже електронів від рутенієвої підкладинки. Співвідношення N(KLL)/Ru(MNN) також підтверджує цю інтерпретацію. Якщо золото знаходиться між підкладинкою та BN, то воно буде послаблювати Оже сигнал від рутенію але не від 2D плівки, таким чином підвищуючи співвідношення N(KLL)/Ru(MNN). Початкова чиста наноструктура BN/Ru(0001) характеризується N(KLL)/Ru(MNN) = 0.2, причому для малих кількостей напорошеного Au це співвідношення зберігається як до так і після прогріву. Починаючи з 0.3 МШ воно починає збільшуватися внаслідок прогріву до 1050 ºК, що підтверджує термостимульовану інтеркаляцію. Цікаво, що для цих кількостей напорошеного Au, дане співвідношення є більшим за 0.2 навіть до прогріву, вказуючи на проникнення певної кількості атомів золота під шар BN лише внаслідок напорошення на BN/Ru(0001) при кімнатній температурі.

Термічна обробка системи Au/BN/Ru(0001) при 1050 ºК у випадку дуже великих кількостей Au, як наприклад 14 МШ (рис. VII.1e,VII.3e), дає суцільну плівку золота на підкладинці Ru(0001) та під 2D шаром BN(0001). Це випливає з даних одержаних методом ХФЕС, які наведено на рис. VII.5 для ліній емісії з остівних рівнів Au4f, B1s, та N1s. Після нанесення 14 МШ Au, сигнали B 1s та N 1s придушуються до нуля (внаслідок сильної атенюації в товстому та суцільному шарі металу на поверхні зразка, рис. VII.1e), в той час як для 1 МШ цим придушенням можна знехтувати. Так само, витримка зразку з 1 МШ при 1050 ºК практично не змінює цих сигналів. А от для випадку 14 МШ дана термічна експозиція змінює спектри кардинальним чином – сигнали B 1s та N 1s відновлюються від нуля до

майже початкового рівня, що вказує на інтеркаляцію майже усього золота під шар BN, тобто зникнення фактору сильної атенюації. Загальновідомим є факт відсутності об'ємного сплаву Au-Ru, тому для такої кількості адсорбованого металу можна говорити про суцільну (і як свідчить СТМ, див. рис. VII.3е) атомарно гладку плівку чистого золота, яка тепер по суті починає слугувати підкладинкою для 2D шару BN. Виходячи із міркувань симетрії, найбільш імовірною орієнтацією поверхні золота є Au(111). Згідно результатів теоретичних розрахунків виконанних за методом теорії функціоналу густини [183], моношар BN є надзвичайно слабко

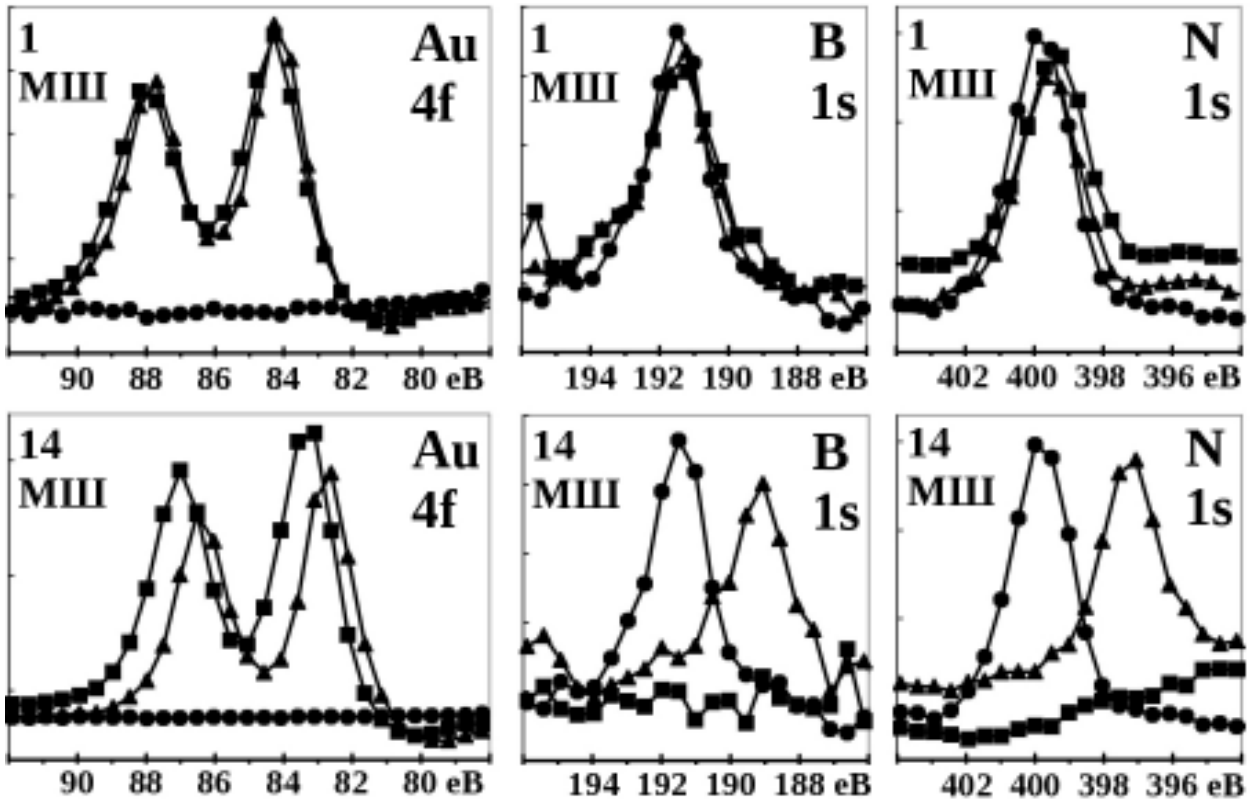

Рис. VII.5. ХФЕС системи Au/BN/Ru(0001) для початковго покриття Au: 1 МШ (зверху) та 14 МШ (знизу). Наведено ділянки спектру, що містять лінії емісії Au 4f, B 1s та N 1s при збудженні фотонами Mg K_α (1253.6 eV). По горизонтальній осі відкладено енергію зв'язку, по вертикальній – інтенсивність потоку фотоелектронів у довільних одиницях. Кружками позначено спектри для чистого BN/Ru(0001), квадратами – після нанесення Au, трикутниками – після подальшого прогріву до 1050 ºК.

зв'язаним із підкладинкою Au(111), що в свою чергу означає відсутність помітних сил, які могли б наноструктурувати 2D шар шляхом просторово періодичного вигину. Це повністю узгоджується із СТМ зображенням на рис. VII.3е, де більша частина поверхні є атомарно гладенькою. Окрім того, там є присутньою певна кількість наночасток, що очевидно є залишками золота які не інтеркалювали, тобто залишились на самій поверхні зразка. Оскільки вони розташовуються поверх шару BN, то природньо, що вони здійснюють певне екранування емітованих з нього фотоелектронів. Це й пояснює дещо слабші сигнали B 1s та N 1s від такого зразку аніж від чистого BN/Ru(0001) на рис. VII.5.

На спектрах для випадку 14 МШ (рис. VII.5, нижній ряд) прослідковуються дуже суттєві зсуви ліній Au4f, N1s, and B1s на прогрітому зразку у порівнянні із щойно нанесеною плівкою золота та чистим BN/Ru(0001) відповідно. В той же час, такі зсуви не виникають у випадку покриття 1 МШ Au. Це може свідчити про суттєві відмінності в хімічному зв'язку між плівкою та підкладинкою в цих двох випадках. Так, у випадку 14 МШ, плівка BN розташована практично на чистому золоті, в результаті зв'язок надзвичайно слабкий, а сама плівка не наноструктурована (рис. VII.3е) на противагу випадку 1 МШ, де плівка розташована на підкладинці із властивостями все ще близькими до Ru(0001) – це може бути приповерхневий сплав рутенія та золота. При цьому, 2D шар є здебільшого наноструктурованим, проте в місцях локально збільшеної концентрації золота зв'язок із плівкою послаблюється, що веде до локального зняття наноструктуризації (на рис. VI.3д пори наносітки в дейких місцях відсутні).

Тенденцію до утворення атомарно гладенької плівки золота на рутенієвій підкладинці було підтверджено також і дослідженнями системи Au/Ru(0001). Очищення рутенієвої підкладинки, нанесення шару золота та прогрів зразка здійснювався ідентично як і у випадку системи Au/BN/Ru(0001) на рис. VII.3, а єдиною відмінністю була відсутність моношару BN. Так на рис. VII.6 подано СТМ зображення (поле зору 86 × 86 нм) після наненсення: 2МШ (а), 5 МШ (б) та 9 МШ (в) на Ru(0001) при 300 °К та подальшого прогріву при 1050 °К протягом 5 хв. Під

кожним зображенням рис. VII.6 знаходиться поперечний переріз висота-відстань виміряний уздовж відповідної штрихової лінії чорного або білого кольору. У випадку найтоншої плівки (2 МШ, рис. VIIа), в результаті прогріву утворюється несуцільна плівка, яка переривається ділянками (позначено як “C”) надструктури графену на Ru(0001), яку було детально описано в підрозділі VI.2. Невідповідність видимого покриття золотом (атомарно гладенькі ділянки, позначено як “Au”) номінальному покриттю, можна пояснити приповерхневим перемішуванням золота з рутенієм. Його непрямим підтвердженням є зникнення наностуктуризації шару BN лише на деяких окремих ділянках рис. VII.3д, під якими концентрується чисте золото, в той час як більша частина площі поверхні металу під шаром BN є сплавом, причому із переважним вмістом рутенію.

Плівка товщиною 5 МШ після прогріву до 1050 °К є суцільною та однорідною по всій площині поверхні (рис. VII.6б), на якій тепер спостерігаємо атомарно гладенькі тераси розділені моноатомними сходинками, про що свідчить відповідний поперечний переріз. З останнього можна зробити висновок, що тераси не є абсолютно гладенькими, а натомість все ж характеризуються певними перепадами висоти на рівні декількох сотих долей нанометра та латеральним масштабом на рівні декількох нанометрів, причому без будь-якої упорядкованості в площині поверхні. На рис. VII.6в зображено плівку Au із номінальною товщиною 9 МШ. Аналогічно до попереднього випадку тут також спостерігаємо атомарно гладенькі тераси розділені моноатомними сходинками, і так само на терасах присутні перепади висоти на рівні декількох сотих долей нанометра, проте в даному випадку вони є просторово періодичними в площині поверхні. В цьому можна пересвідчитись як із самого зображення так і з поперечного перерізу, що буде детально проаналізовано нижче. Оскільки при збільшенні товщини плівки властивості її поверхні мають наближатися до таких, що є характерними для об’ємного зразку відповідного матеріалу, було вирішено провести порівняльний аналіз поверхні монокристалу золота аналогічної до Ru(0001) орієнтації – Au(111). Цю поверхню було одержано у надвисокому вакуумі в атомарно чистому реконструйованому

стані, шляхом іонного бомбардування (Ar^+, 500 еВ) та витримці при 900 °К. Її СТМ зображення наведено на рис. VII.6г, де цілком очікувано (структура та методика приготування Au(111) є добре відомими та багаторазово відтвореними) на атомарно

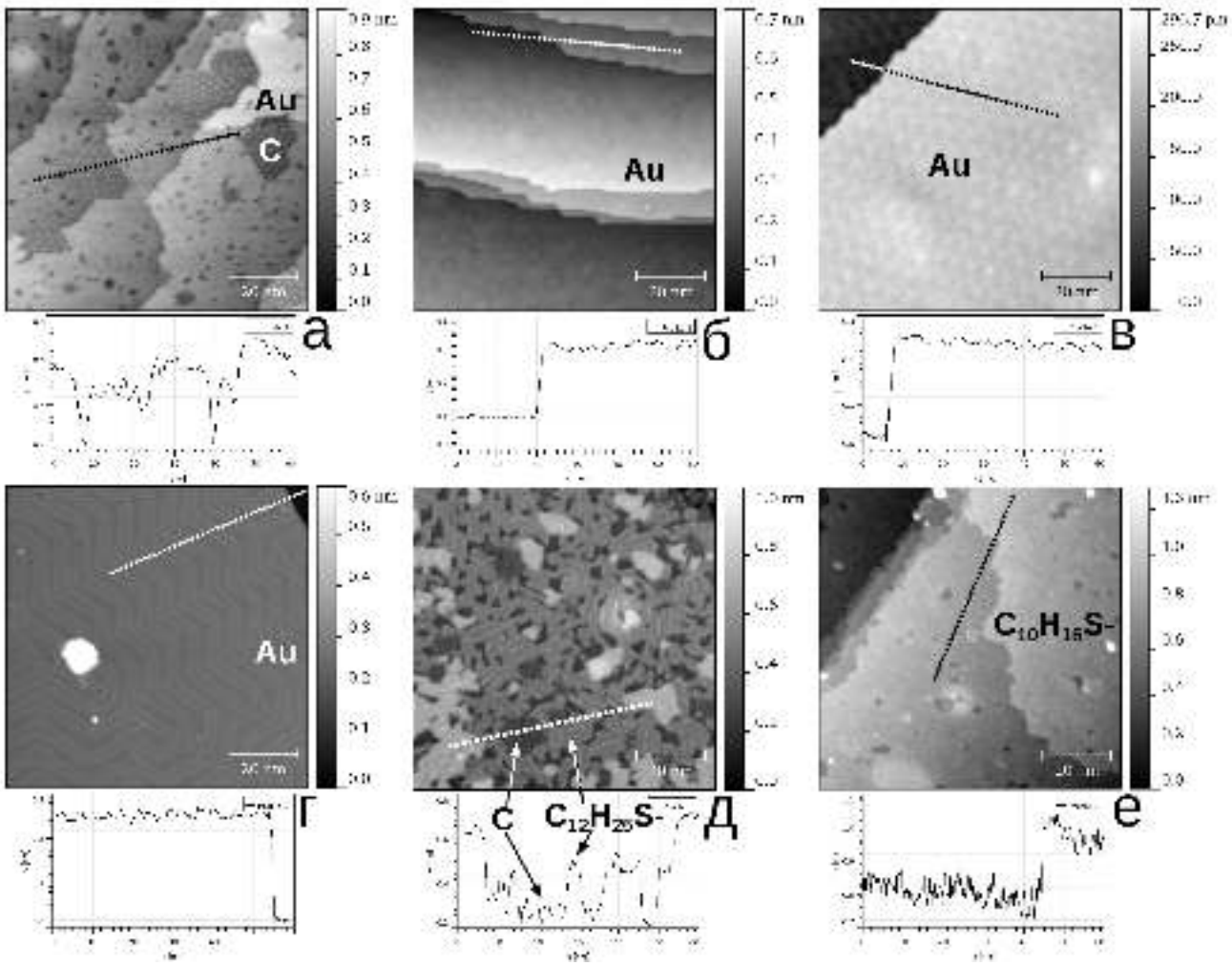

Рис. VII.6. СТМ зображення 86 × 86 нм поверхні зразків Au/Ru(0001), Au(111) та тіольних молекулярних шарів на Au/Ru(0001). (а-в) Au/Ru(0001) із різним ступенем покриття золотом адсорбованого при 300 ºК із подальшою термічною експозицією протягом 5 хв при 1050 ºК. (а) 2 МШ, тунельна напруга на зразку 0.05 В, тунельний струм 5 нА; (б) 5 МШ, -0.2 В, 3 нА; (в) 9 МШ, -0.003 В, 10 нА; (г) атомарно чиста реконструйована поверхня монокристалу Au(111), -0.003 В, 10 нА; (д) поверхня того самого зразка, що й на зображенні а), після додаткової експозиції 100 L в парах $C_{12}H_{25}SH$, 1.4 В, 1 нА; (е) поверхня того самого зразка, що й на зображенні б), після додаткової експозиції 100L в парах $C_{10}H_{16}SH$, -1.65 В, 1 нА.

гладеньких терасах спостерігаємо смугасту структуру реконструкції Au(111)-22×√3 типу “herringbone” (вживана в літературі жаргонна назва від англ. “риб’ячий скелет”), яку було детально оглянуто в підрозділі I.2. Як видно з поперечного перерізу до рис. VII.6г, дана реконструкція є просторово періодичним вигином по висоті поверхневого атомного шару, причому із амплітудою аналогічною до випадків на рис. VII.6б-в. Отже, на рис. VII.6б-г спостерігаємо однотипні прояви тенденції поверхні золота до реконструкції, що нижче буде обговорено більш детально. Зараз же зазначимо, що утворення суцільної плівки із атомарно гладенькими терасами внаслідок термічної експозиції 1050 °К, починаючи з принаймні 5 МШ, в цілому підтверджує запропоноване для рис. VII.3е пояснення зняття наноструктуризації, тобто вирівнювання шару BN.

Латеральну гетерогенність інтерфейсу Au/Ru(0001) при малих номінальних товщинах плівки Au можна використати для просторово селективної адсорбції молекулярних шарів, що ілюструється СТМ зображеннями на рис. VII.6д-е. Відомо, що на поверхню Au найбільш ефективно адсорбуються органічні молекули які функціоналізовано тіольною групою. Так, на рис. VII.6д зображено поверхню того самого зразку, що й на рис. VII.6а, проте після експозиції 100 L в парах додекантіолу $C_{12}H_{25}SH$ при кімнатній температурі (для цього було здійснено дозований напуск парів у вакуумну камеру з судини, що містила додекантіол в рідкому стані, через вентиль із прецезійним контролем натікання). На одержаній у такий спосіб поверхні спостерігаємо ділянки із надструктурою графену на Ru(0001) із незмінною морфологією, що свідчить про відсутність на них адсорбованих молекул. В той же час, на тих ділянках, де рутенієва підкладинка була початково покрита золотом, спостерігаємо морфологію, характерну для самовпорядкованого молекулярного шару – атомарно гладенькі ділянки внаслідок щільної упаковки молекул, орієнтованих під однаковим кутом до площини підкладинки. Утворення такого шару вимагає наявності атомарно гладенької поверхні Au, тож не дивно, що характер прогалини між впорядкованими клаптиками молекулярного шару на рис. VII.6д нагадує візерунок несуцільності плівки на рис. VII.6а.

Інший характерний випадок наведено на рис. VII.6е – тут зображено поверхню того самого зразку, що й на рис. VII.6б, проте після експозиції 100 L в парах $C_{10}H_{16}SH$ при кімнатній температурі (для цього було здійснено дозований напуск парів у вакуумну камеру з сублімаційного джерела $C_{10}H_{16}SH$ з робочою температурою 150 °C, через вентиль із прецезійним контролем натікання). В результаті, на всіх терасах спостерігаємо латерально однорідний (звичайно ж за винятком окремих дефектів упаковки, які трапляються в будь-якій реальній системі) самовпорядкований молекулярний шар, що добре узгоджується із початковою атомарно гладенькою та неперервною плівкою золота на всій поверхні зразка. Загалом же випадки на рис. VII.6 (а-д & б-е) наочно демонструють додатковий потенціал систем типу 2D/Me (C/Ru(0001) та BN/Ru(0001) – за аналогією) для створення вторинних наноструктур, а саме, не завдяки періодичній модуляції властивостей інтерфейсу у вигляді надструктури, а використовуючи просторово селективну хімічну пасивацію поверхні металу в місцях розташування острівців 2D матеріалу.

Розглянемо більш детально структуру поверхні в плівковій системі Au/Ru(0001), яка спостерігалася на рис. VII.6в. Оскільки характерні для неї періодичні зміни висоти є значно меншими за висоту одноатомної сходинки, а відтак виглядають недостатньо акцентованими на зображенні ділянок, що містять сходинки, на рис. VII.7а наведено СТМ зображення ділянки розміром 86 × 86 нм із єдиною терасою в усьому полі зору. Дане зображення виявляє неідальну просторову періодичність перепадів висоти на поверхні плівки золота, внаслідок наявності раптових змін впорядкування та розміру поверхневої суперкомірки, іншими словами дальній порядок є відсутнім. Окрім того, на поверхні можна спостерігати деяку кількість неоднорідностей, які можуть бути пов’язаними із забрудненнями а також із підповерхневими скупченнями аргону в підкладинці Ru(0001). Поперечний переріз, наведений знизу зображення, було взято уздовж білої штрихової лінії, обраної, уникаючи вищезгадані неоднорідності. З цього перерізу можна оцінити розмах регулярних перепадів висоти на рівні ~ 0.02 нм, в той же час його

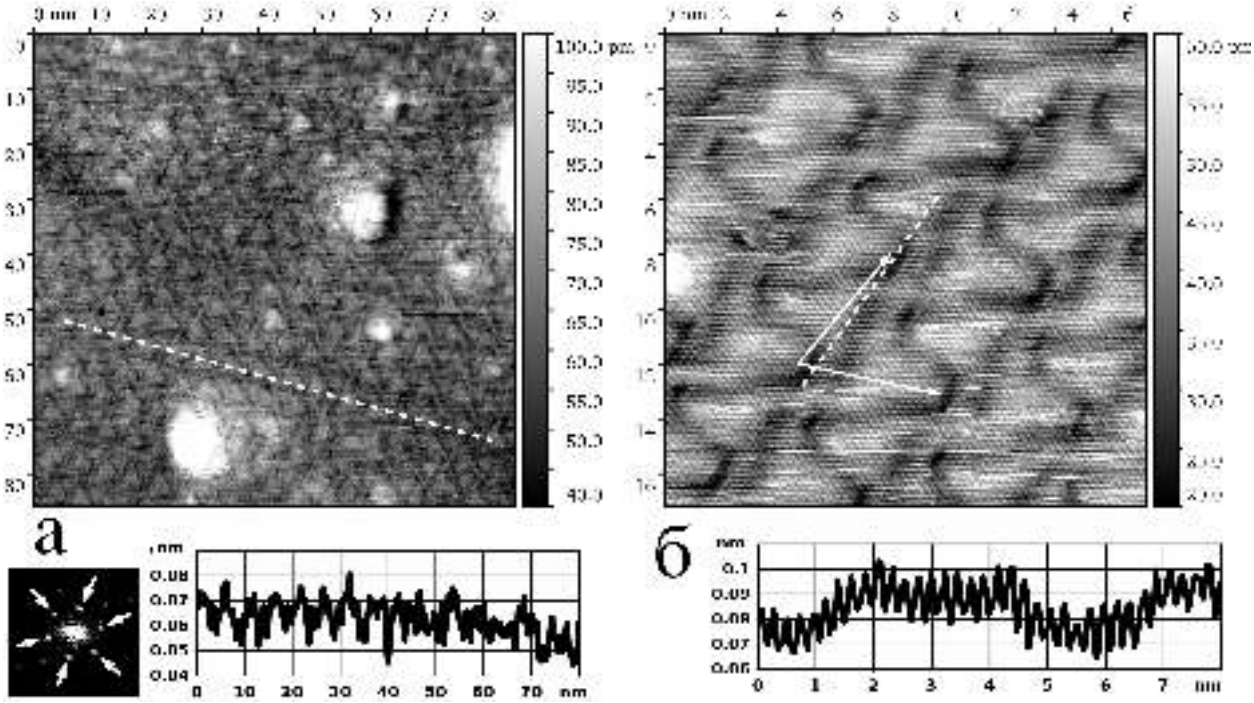

Рис. VII.7. СТМ зображення поверхні зразка (10 МШ Au)/Ru(0001): (а) 86 × 86 нм, тунельна напруга на зразку -3 мВ, тунельний струм 10 нА (б) 17.2 нм × 17.2 нм, -3 мВ, 50 нА. Нанесення плівки було здійсненно на Ru(0001) при 300 ºК із подальшим прогрівом протягом 5 хв при 1050 ºК у надвисокому вакуумі. Праворуч від зображень наведено відповідні шкали колір-висота. Знизу від зображень наведено поперечні перерізи уздовж білих штрихових ліній. Знизу від зображення (а) наведено його Фур'є перетворення в квадратній області зі стороною 1 нм$^{-1}$, стрілками позначено шість максимумів 1-го порядку, максимум 0-го порядку знаходиться точно посередині квадрату. На зображенні (б) білі стрілки є примітивними векторами трансляції поверхневої надструктури.

використання для визначення латеральної періодичності може вести до суттєвих похибок. Тому, знизу рис. VII.7а наведено його Фур'є образ, де можна чітко ідентифікувати шість максимумів першого порядку (відмічено білими стрілками). Відстані між ними та центральним максимумом нульового порядку було конвертовано в реально-просторову періодичність, що дало три наступних значення для фізично еквівалентних напрямків 4.44 нм, 4.76 нм та 4.55 нм. Ці значення є доволі близькими, таким чином вельми вірогідним виглядає те, що елементарна

комірка поверхневої надструктури є гексагональною, тобто усі три значення є в дійсності однакові, в той час як виміряні значення є спотвореними внаслідок таких відомих артефактів СТМ методики як, наприклад, кріп, термодрейф, нелінійність і т.ін. На даному етапі, найкращою оцінкою латерального періоду даної поверхневої надструктури можна вважати їхнє середнє значення, тобто ~4.6 нм.

На рис. VII.7б наведено зображення із атомною роздільною здатністю ділянки цієї ж поверхні розміром 17.2 × 17.2 нм, що містить декілька комірок надструктури (одну з них означено векторами “1” та “2”). Поперечний переріз наведений знизу зображення було взято уздовж одного з трьох високосиметричних напрямків поверхні Au(111), з нього можна оцінити міжатомний перепад висоти в діапазоні від 0.01 нм до 0.015 нм, а також перепад висоти в межах суперкомірки внаслідок реконструкції поверхні (порядку 0.02 нм, аналогічно як і на рис. VII.7а за відсутності атомної роздільної здатності). В той же час, прикметною рисою нової реконструкції є неспівпадіння напрямків векторів трансляції поверхневої атомної гратки та векторів “1” та “2”, причому на різні кути для обох цих векторів. Це може свідчити як про обертання гратки поверхневого атомного шару по відношенню до приповерхневого, так і про анізотропну деформацію поверхневого атомного шару, як це має місце в стандартному випадку Au(111)-22×√3 [32-34]. На даний час, реконструкція поверхні монокристалу Au(111)-22×√3 є вичерпно зрозумілою [291-292]. Окрім того, відомі приклади, коли додаткові поверхневі механічні напруження змінювали візерунок реконструкції [293-295], зокрема й у тонкоплівкому зразку [296]. У зв’язку із цим виглядає досить природнім припущення, що і у випадку на рис. VII.6в,7а-б, відмінність поверхневої реконструкції від стандартної Au(111)-22×√3 (як на рис. VII.6г) спричинено саме механічними напруженнями, яких зазнає плівка внаслідок контакту із підкладинкою. При цьому, надструктура на рис. VII.7б виглядає схожим чином, проте не є ідентичною до надструктури, що спостерігалась в системі Au/Ru(0001) при товщині плівки 2 МШ [297]. Оскільки періодичність розташування атомів в об’ємі монокристалу в площині Ru(0001) становить 0.271 нм, а в площині Au(111) відповідно 0.288 нм, то плівка Au(111), а саме таку орієнтацію

поверхні золота спостерігаємо на рис. VII.7б, буде зазнавати значного уніаксіального компресійного стресу. Це залишається справедливим незалежно від конкретної структури інтерфейсу, специфіка якого може полягати в присутності графену або ж декількох змішаних Ru_xAu_y атомних шарів. Таким чином, реконструкція поверхні Au(111) зазнає кардинальних змін внаслідок внесення в систему механічних напружень, причому не тільки кількісного (збільшення площі поверхневої суперкомірки та зміна латеральної періодичності), але також і якісного характеру (поверхня зазнає спонтанної наноструктуризації вже не в одному а одразу у двох вимірах). Не дивлячись на те, що результати СТМ експериментів наведені в даній роботі безсумнівно демонструють існування цієї унікальної реконструкції, вони є недостатніми для остаточного встановлення її детальної атомарної моделі. Зокрема, проблематичним залишається встановлення точної міжатомної відстані в поверхневому атомношу шарі плівки Au (яке може відрізнятись від значень всередині плівки чи на інтерфейсі із підкладинкою), оскільки СТМ зображення на рис. VII.7б може бути відчутно спотвореним принципово неусувними артефактами методики, що було обговорено вище. Це, у свою чергу, потребуватиме додаткових експериментальних даних щодо просторового розподілу атомів Ru та Au в області інтерфейсу та на поверхні плівки, взаємної орієнтації струкутри поверхневого атомного шару по відношенню до більш глибоків шарів плівки та підкладинки, які можуть бути одержані в майбутньому методами Х-променевої та електронної дифракції. Також, необхідними вбачаються теоретичні розрахунки з перших принципів рівноважної атомної геометрії в системі Au/Ru(0001).

Повернемось до нанотемплатної функціональності системи BN/Ru(0001), для чого дослідимо можливість формування вторинних наноструктур Pd. З цією метою було здійснено напорошення на неї субмоношарових кількостей паладію (постановка експерименту повністю аналогічно як і для вищеописаних результатів із плівками Au). На рис. VII.8 наведено СТМ зображення системи Pd/BN/Ru(0001) для покриття паладієм рівного 0.05 МШ та 0.2 МШ безпосередньо після нанесення на підкладинку при 300 °К, а також після подальших прогрівів. На рис. VII.8а наведено

СТМ зображення субмоношарової 0.05 МШ, а на рис. VII.8б 0.2 МШ паладієвих плівок нанесених у надвисокому вакуумі поверх наносітки BN/Ru(0001) при 300 °К.

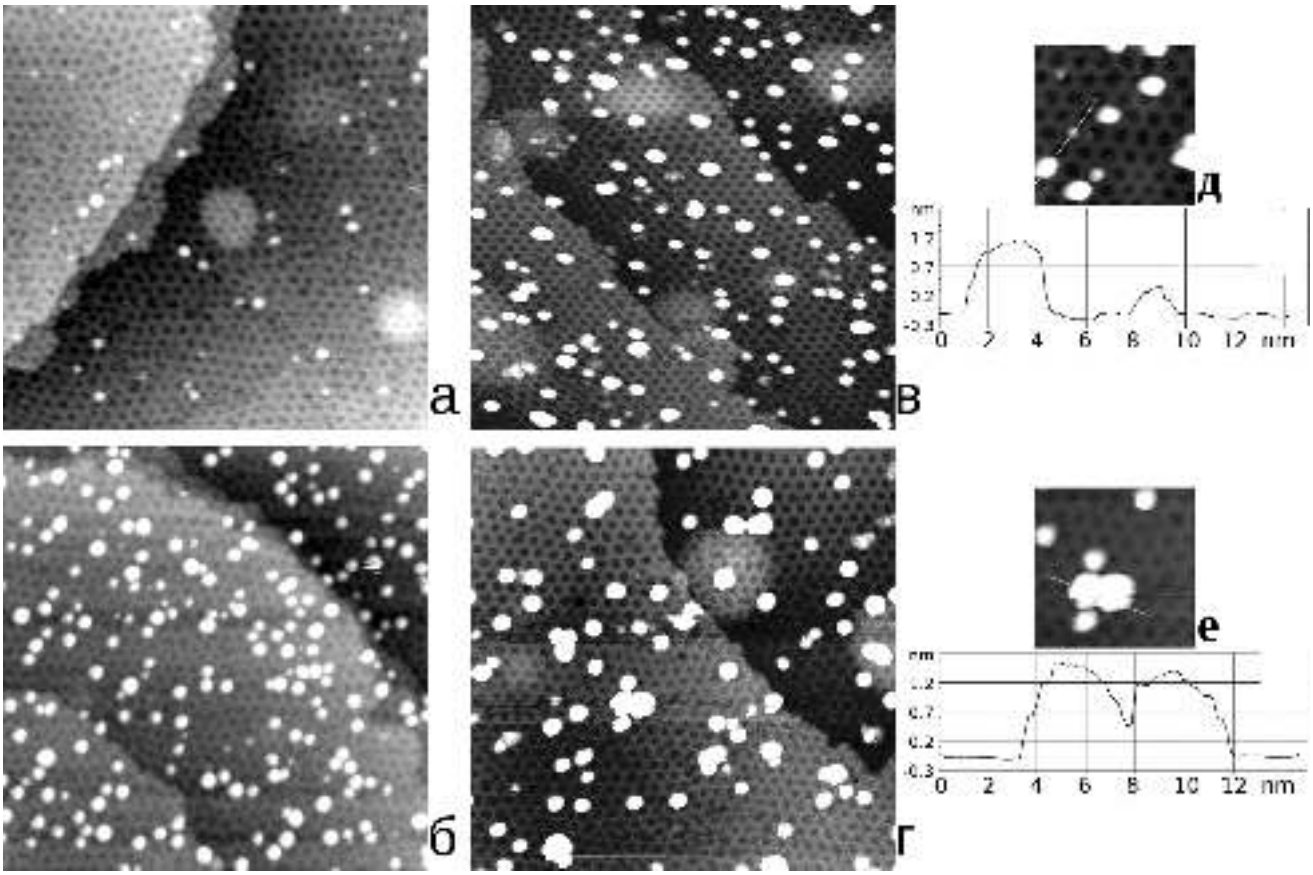

Рис. VII.8. СТМ зображення (а-г): 86 × 86 нм, (д-е): 22 × 22 нм поверхні зразка Pd/BN/Ru(0001): (а) 0.05 МШ, (б-е) 0.2 МШ. (а-б) Після напорошення Pd на зразок при 300 °К, (в) після додаткової термічної експозиції 5 хв @ 875 °К, (г-е) після додаткової термічної експозиції 5 хв @ 1050 °К. (а) тунельна напруга на зразку 1.9 В, тунельний струм 3 пА; (б) 1.3 В, 3 пА; (в) 1.6 В, 5 пА; (г-е) 1.55 В, 0.5 нА. На зображеннях (д-е) білі відрізки позначають положення наведених знизу поперечних перерізів.

Ці зображення можна безпосередньо порівняти із аналогічним випадком початкового етапу росту плівки Au (див. рис. VII.1а-б). Важливою відмінністю між Au та Pd є те, що останній не утворює реплікаційних (2D) острівців, натомість увесь матеріал плівки перебуває у формі круглих (3D) наночасток, причому для 0.2 МШ

фіксуються не тільки поодинокі наночастки але й кластери із взаємоприлягаючими наночастками. Це дає підстави говорити про меншу змочуваність 2D шару BN паладієм у порівнянні із золотом. За видимим діаметром наявні наночастки суттєво відрізняється одна від одної: від найменших, що уміщуються всередині пори наносітки, до таких, що суттєво перевищують характерний розмір пори (проте слід пам'ятати про завищення латерального розміру 3D наночасток реальним вістрям в СТМ). Подальша витримка такого зразка при підвищеній температурі спричиняла поступове зникнення менших наночасток а натомість збільшення розміру тих, що залишилися на поверхні (т.зв. Оствальдівське дозрівання). Ця тенденція прослідковується при порівнянні стану поврхні зразка (0.2 МШ-Pd)/BN/Ru(0001) до термічної експозиції (рис. VII.8б) та після такої при 875 °К (рис. VII.8в) та 1050 °К (рис. VII.8г). Механізм цього процесу полягає у "випаровуванні" атомів Pd з малих наночасток у дво-вимірну поверхневу фазу, в якій ці атоми мобільні (поверхнева дифузія), та "конденсації" на великих наночастках у разі зустрічі з ними. Очевидно, що рушійним фактором цього процесу є зниження енергії зв'язку атомів із наночастками зі зменшенням розміру останніх.

СТМ зображення на рис. VII.8г можна прямо порівняти із аналогічним випадком для субмоношарової плівки Au (рис. VII.3б). Перш за все привертає увагу суттєво більша кількість Pd аніж Au на поверхні BN після термічної експозиції при всіх інших рівних умовах. Виходячи з розкритої вище тенденції до термічно активованої інтеркаляції Au під шар BN, і як наслідок зменшення його кількості на поверхні доступної для візуалізації в СТМ, приходимо до висновку, що в системі Pd/BN/Ru(0001) ця тенденція відсутня. Натомість, відбувається термічно активована поверхнева дифузія паладієвого адсорбату на поверхні 2D плівки, що спричиняє його перерозподіл в площині поверхні та укрупнення наночасток за рахунок зникнення більш мілких. На рис. VII.8д наведено детальні зображення наночасток паладію, аналогічні до тих що спостерігались і для золота. В той же час, в системі Pd/BN/Ru(0001) спостерігались наночастки значно більшого розміру аніж максимально можливі в системі Au/BN/Ru(0001), зокрема такий приклад наведено

на рис. VII.8е, де спостерігаємо наночастки із діаметром значно більшим аніж період наносітки які до того ж ще й зливаються одна з одною. Отже, зафіксовано суттєві відмінності у поведінці Au та Pd на поверхні наносітки BN/Ru(0001) при підвищенних температурах. Фізичною причиною таких відмінностей може бути вища поверхнева енергія в системах Pd/BN/Ru(0001) та BN/Pd/Ru(0001) у порівнянні із Au/BN/Ru(0001) та BN/Au/Ru(0001). Іншими словами, паладій намагається мінімізувати площу контакту із 2D шаром, причому як поверх нього так і під ним. Це призводить до суттєво різних шляхів термічно активованої еволюції цих систем (причому в обох випадках у небажаному напрямку - порушення монодисперсності масиву наночасток нав'язаної характерним періодом наносітки), в той час як на початкових етапах адсорбції, формування вторинних наноструктур (монодисперсних масивів наночасток) Au та Pd протікає за аналогічним сценарієм.

VII.1.3. Шаруваті наноструктуровані системи Me/$(BN)_xC_y$/Ru(0001) – узагальнення та перспективи

Основним результатом досліджень представлених у даному підрозділі є демонстрація нанотемплатної функціональності систем типу BN/Ru(0001), а саме, самочинна наноструктуризація шару Au або Pd при напорошенні атомів металу на первинну наноструктуру. При цьому виникають поверхневі масиви наночасток із характерними розмірами в дуже вузькому діапазоні - лише декілька нанометрів. Ці масиви можна вважати вторинними наноструктурами, причому їхнє самозбирання виникає внаслідок захоплення поодиноких атомів металу порами наносітки. Механізм цього захоплення був остаточно розкритий в розрахункових роботах [298], які показали наявність дипольного моменту по всьому периметру пори та напрямленого до її центру, що й спричиняє втягування атомів всередину. За цим самим механізмом пори наносітки BN/Ru(0001) можуть захоплювати й окремі молекули, причому підбираючи їхній розмір (наприклад нафталоцианін $C_{48}H_{26}N_8$) можна досягти адсорбції точно однієї молекули на одну пору [284]. В такому випадку спонтанна вторинна наноструктуризація полягає не в збиранні

наночастинки з окремих атомів, а у виникненні високорегулярного просторово періодичного масиву вже готових молекул.

Одержані вторинні наноструктури є цікавими фізично не тільки самі по собі, але й з точки зору демонстрації дієвості обраної стратегії їхнього створення. Ці стратегії відкривають шлях до практичної реалізації поверхневих нанорозмірних періодичних масивів наночасток (молекул) із нетривіальними фізико-хімічними властивостями, які можуть бути корисними у якості хімічних каталізаторів, метаматеріалів для відповідних діапазонів електромагнітного випромінювання [299], сенсибілізованих поверхонь [300], тощо.

Додатковим і вельми цікавим результатом отриманим у даному підрозділі є встановлення нових надструктур на поверхні плівкових зразків золота. Існування цих надструктур цілковито узгоджується із загальновідомою тенденцією формування реконструкцій на поверхнях золота [301]. В той же час, відомо, що внаслідок варіації адсорбційних властивостей в межах суперкомірки, ці надструктури можуть слугувати темплатами для створення впорядкованих масивів додаткових адсорбатів [302]. Встановлення нової надструктури на поверхні Au(111) із чітко визначеним рецептом її одержання, фактично додає до загального арсеналу спонтанно наноструктурованих підкладинок ще одну нанотемплату із унікальним значенням просторового періоду – в даному разі ~ 4.6 нм. Таким чином, подальшим розвитком представлених вище досліджень може бути демонстрація темплатної функціональності системи Au/Ru(0001) на прикладі молекулярних або нанокластерних масивів.

VII.2. Взаємодія наноструктурованих поверхонь BN/Ru(0001) та Au/BN/Ru(0001) із молекулярним киснем

Виходячи з результатів попереднього підрозділу стосовно спонтанного утворення вторинних наноструктур у вигляді поверхневих масивів ізольованих одна від одної металічних наночасток, внаслідок нанесення субмоношарових плівок

відповідного металу на новий тип нанотемплати у вигляді “гофрованого” 2D матеріалу, виникає небезпідставне припущення про можливість застосування таких масивів в хімічній (біо-хімічній) галузі в якості ефективних каталізаторів. Воно грунтується на загальновідомому факті високої каталітичної активності металів (зокрема Au, яке є каталітично не активним у вигляді макроскопічних зразків) при подрібненні до рівня наночасток. Природньо, що в контексті можливих практичних застосувань безсумнівну цікавість викликає питання стабільності нанокаталітичних систем типу nano-Me/2D/3D (тобто наночастинки металу на шарі 2D матеріалу на підкладинці зі “звичайного” тривимірного кристалу) в умовах середовища характерного для відповідних реакцій каталізу. Оскільки може існувати необмежена кількість комбінацій матеріалу наночасток, 2D матеріалу, та власне реагентів, варто зосередити увагу на певній модельній системі. За таку можна взяти систему Au/BN/Ru(0001) в кисні при підвищених температурах, яку й досліджено в даному підрозділі. Оскільки тут маємо справу із вторинною наноструктурою, саме існування якої є можливим за умови наявності первинної, то в контексті стабільності в агресивних середовищах досліджується й взаємодія самої первинної “наносітки” BN/Ru(0001) з молекулярним киснем при температурах вищих за кімнатну. Спостереження та ідентифікація механізмів порушення структурної цілісності систем Au/BN/Ru(0001) та BN/Ru(0001) є важливою для розробки стратегій їхньому запобіганню, а відтак відкриватиме шляхи до створення практичних нанокаталізаторів із великим ресурсом.

VII.2.1. Експеримент – дослідження $Me_x/(BN)_y/Ru(0001) + O_2$ в нано- та мезоскопічному масштабах

В даній частині роботи було використано (ідентично, без будь-яких змін) вищеописані напрацювання експериментальних процедур створення заданих поверхневих структур Au/BN/Ru(0001) та BN/Ru(0001). Одержані зразки було піддано дії кисню при заданих температурах без будь-якого контакту із

навколишнім середовищем, натомість здійснювався контрольований напуск молекулярного кисню в ту саму надвисоковакуумну камеру де відбувалося приготування та дослідження зразків мікроскопічними, спектроскопічними та дифракційними методиками. В якості джерела використовувався надчистий (99.99999%) молекулярний кисень, що надходив у камеру через вентиль (надточний дозатор) із одночасною роботою турбомолекулярного насосу, причому в стані рівноваги (при заданому сталому тиску) між натіканням та відкачуванням. Саме в таких умовах, а також із одночасним нагріванням зразка до заданої температури шляхом контакту із керамічним тепло-виділяючим елементом, було здійснено витримку зразків Au/BN/Ru(0001) та BN/Ru(0001) до заданої експозиції.

Окрім стандартного набору методик (СТМ, ХФЕС, ЕОС: ідентично як і в попередніх розділах) стан поверхні було досліджено також і методом МЕНЕ (англ. LEEM). Для цього використовувався мікроскоп, що виробляється серійно (Elmitec, ФРН), який був встановлений у центрі синхротронного випромінювання MAX-II (м. Лунд, Швеція). Він міг працювати як самостійно (власне в режимі МЕНЕ або ж в режимі мікродифракції електронів низьких енергій) так і в режимі фото-електронної мікроскопії із використанням синхротронного джерела X-випромінювання (лінія I311). В останньому випадку прилад також міг працювати і в режимі енергоаналізатора фотоелектронів, що дозволяло реалізовувати методику ХФЕС із просторовою селективністю в площині поверхні зразку.

VII.2.2. Мікроскопія процесу згоряння моношару BN в молекулярному кисні

Дослідження процесів взаємодії BN/Ru(0001) із киснем при підвищених температурах почнемо з аналізу однорідності поверхні зразку за допомогою методики МЕНЕ. На рис. VII.9а наведено зображення початкової поверхні BN/Ru(0001) із полем зору 50 мкм. На поверхні присутні певні неоднорідності, зокрема прямолінійної форми, що очевидно є наслідком процесу полірування поверхні під час виготовлення монокристалу. Окрім того, на кожній ділянці

зображення присутня дрібна (в даному масштабі!) текстура, яку природньо можна пов'язати із морфологією поверхні зразка Ru(0001) у вигляді атомарно гладеньких ділянок та щільнозгрупованих сходинок (див. рис. VI.1 та відповідне обговорення у розділі VI).

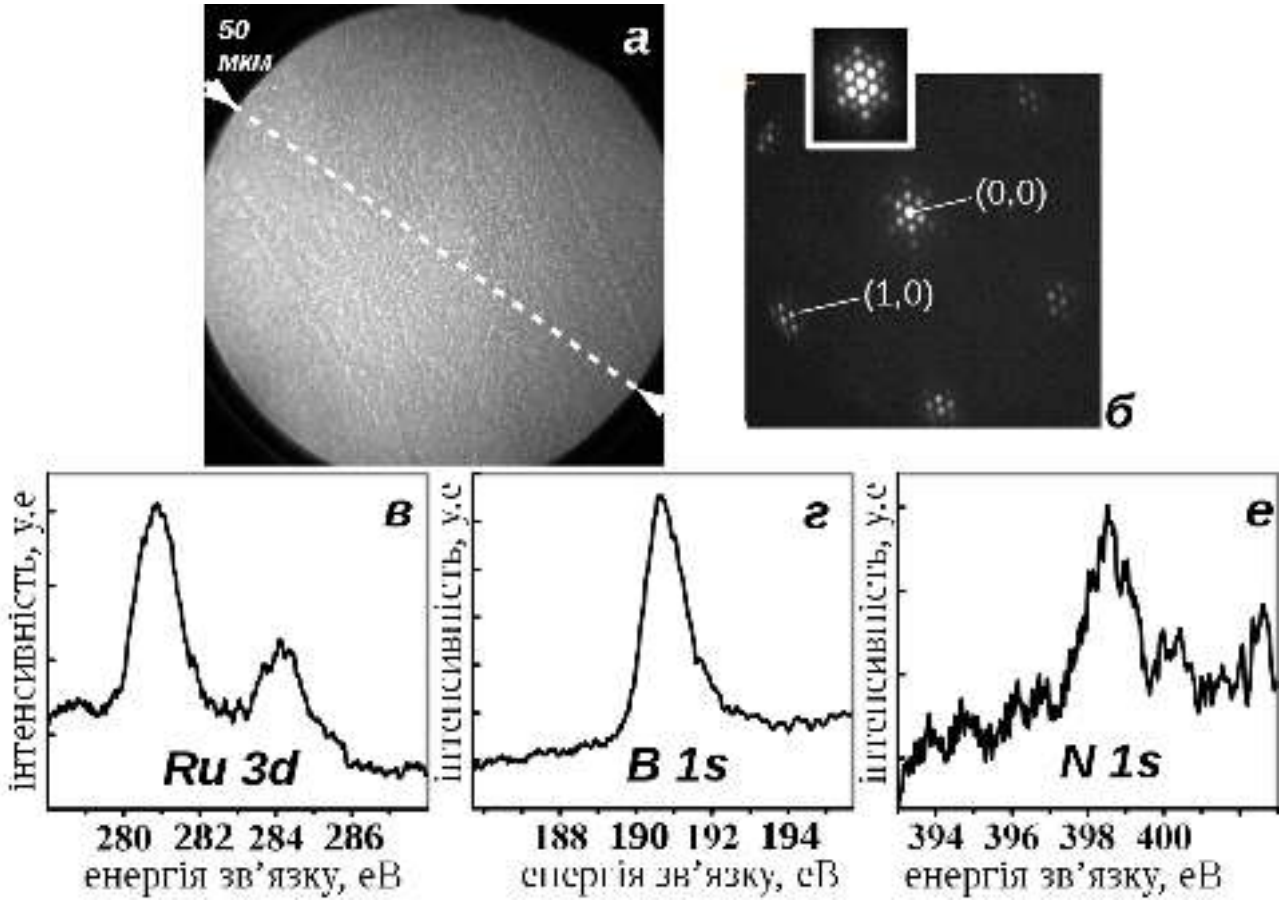

Рис. VII.9. а) МЕНЕ зображення ділянки поверхні BN/Ru(0001) діаметром 50 мкм, енергія електронів 0.8 еВ, температура 300 °К; б) картина мікродифракції повільних електронів з енергією 38.1 еВ (на вставці окіл нульового рефлексу при 3.5 еВ) одержана на ділянці зображеній в (а). в-е) фотоелектронні спектри отримані з тієї самої ділянки при опроміненні зразка фотонами з енергією 340 еВ, 240 еВ та 450 еВ відповідно.

При роботі мікроскопа в режимі мікродифрактометру, на даній ділянці було одержано типову картину дифракції, що притамана інтерфейсу BN/Ru(0001). На рис. VII.9б наведено таку картину для енергії первинних електронів 38.1 еВ, на якій

відмічено рефлекси 0-го та 1-го порядку рутенієвої підкладинки, а на вставці зображено окіл дифракційної картини навколо 0-го максимуму для випадку 3.5 еВ. При опроміненні поверхні даного зразка монохроматичними фотонами та пропусканні фотоелектронів емітованих з ділянки зображеної на рис. VII.9а через енергоаналізатор, було можливим проведення латерально селективного ХФЕС аналізу поверхні. На рис. VII.9в-е наведено ділянки спектрів одержані при опроміненні фотонами з енергіями: (в) 340 еВ, (г) 240 еВ та (е) 450 еВ, що містять піки емісії з остівних рівнів відповідно: Ru 3d, B 1s та N 1s. Ці фотоелектронні спектри також цілковито узгоджуються із атомарно чистим інтерфейсом BN/Ru(0001), що є наслідком застосування надзвичайно добре відпрацьованої методики його створення (підрозділ VI.1). Таким чином, будь-який контраст на МЕНЕ зображенні на рис. VII.9а походить виключно від топографічних особливостей (нерівномірностей за висотою) поверхні досліджуваного зразку.

Після приготування атомарно-чистого та однорідного по всьому зразку інтерфейсу BN/Ru(0001), його при температурі 750°C було піддано експозиції в молекулярному кисні при парціальному тиску 5×10^{-8} мбар. Дослідження експонованого зразка методом МЕНЕ продемонструвало в загальному випадку наявність неоднорідностей контрасту, причому геометричні межі цих неоднорідностей завжди мали форму кола, тому виникло припущення про їхнє зародження та подальше розповсюдження з певних “точкових локацій”. Ними виявилися різноманітні макроскопічні дефекти (внаслідок механічних покоджень) або ж крайові неоднорідності зразка Ru(0001). На рис. VII.10 наведено серію послідовних у часі МЕНЕ зображень однієї й тієї самої ділянки поверхні, що містить один такий дефект у верхньому правому куту. Усі зображення були одержані при однаковій температурі зразку (750°C) починаючи від безпосереднього початку напуску кисню у надвисоковакуумну камеру (а) та через певні проміжки часу: 100 с (б), 200 с (в), 300 с (г), 400 с (д) та 463 с (д), при сталому тиску кисню на рівні 5×10^{-8} мбар. Зображення на рис. VII.10а-е є лише окремими кадрами з

відеопослідовності, яка дозволяла відслідковувати в реальному часі зміни на поверхні, що відбувалися внаслідок комбінованого впливу підвищеної температури та кисневого середовища.

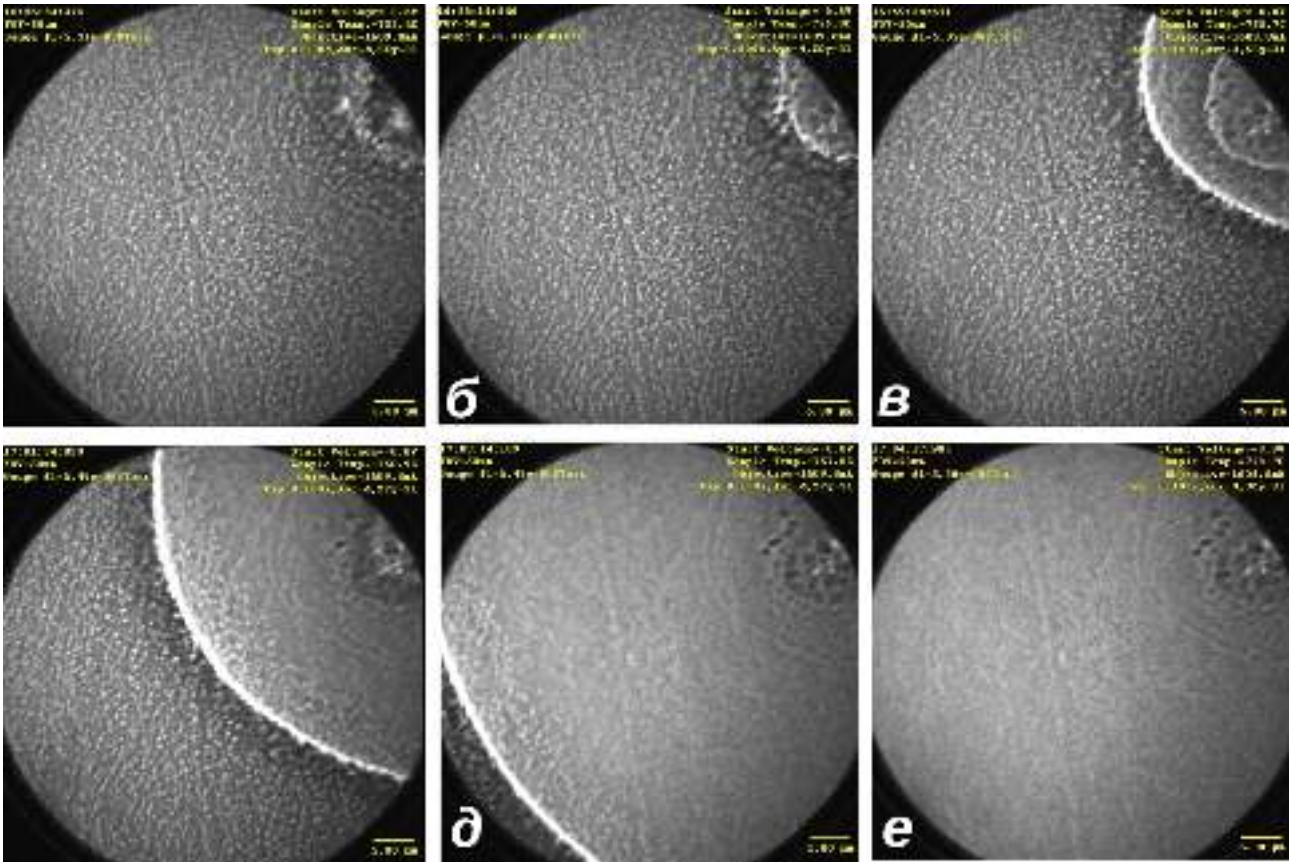

Рис. VII.10. а) Серія МЕНЕ зображень однієї й тієї самої ділянки поверхні BN/Ru(0001) діаметром 50 мкм при температурі 750°C після різних експозицій в молекулярному кисні (парціальний тиск 5×10^{-8} мбар): а) до початку напуску кисню; б) 100 с; в) 200 с); г 300 с); д) 400 с; е) 463 с).

Аналіз цієї відеопослідовності показав виникнення поверхневої області із певними новими властивостями, які давали контраст на електронних зображеннях. Така область виникає в місці розташування макроскопічного дефекту та відцентрово розширюється зі збільшенням експозиції – на рис. VII.10 зафіксовано деякі послідовні стадії цього неперервного процесу. При цьому, межа між BN/Ru(0001) являє собою коло (з часом все більшого радіусу, з центром на

макродефекті). В кінці відеопослідовності (рис. VII.10е) область із новими властивостями займає усе поле зору і будь-який контраст на зображенні відображає виключно топографію поверхні зразка. Слід зауважити, що в даній експериментальній установці було неможливо фіксувати присутність кисню на поверхні зразка методом ХФЕС, через практично нульовий потік фотонів з енергіями вище за 500 еВ. В той же час, присутність кисню якраз вельми імовірна в ситуаціях на рис. VII.10б-е внаслідок очевидної зміни стану поверхні як результат взаємодії із киснем.

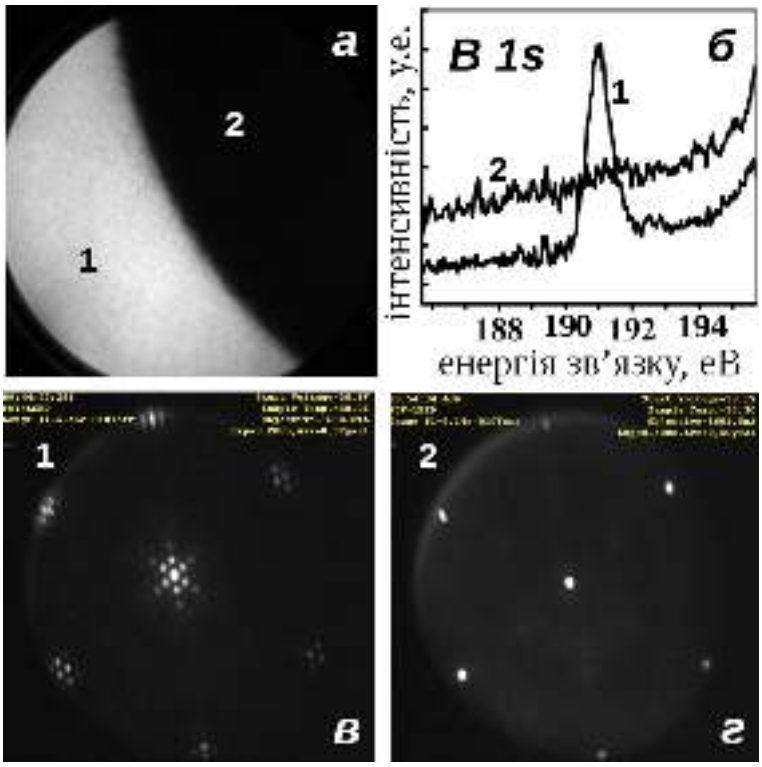

Рис. VII.11. а) Фото-електронне зображення ділянки поверхні BN/Ru(0001) діаметром 50 мкм на якій відбулася зупинка фронту реакції. Енергія збуджуючих фотонів 240 еВ, енергія фотоелектронів, що формують зображення 0.6 еВ. б) Латерально-селективна ХФЕС остівного рівня B 1s в областях 1 та 2. в-г) Картини мікродифракції повільних електронів з енергією 38.1 еВ отримані в областях 1 та 2.

В ситуації на рис. VII.10 спостерігаємо поступове розповсюдження фронту реакції, що розділяє області, в яких поверхня знаходиться в початковому та новому

станах. Рух цього фронту можна було зупинити в будь-який момент шляхом перекриття натікання кисню в камеру, після чого надвисокий вакуум досягався надзвичайно швидко внаслідок роботи турбомолекулярного насосу. При цьому температура зразка залишалася незмінною, а при відновленні натікання кисню в камеру фіксувалося негайне продовження руху фронту в незмінному напрямі. На рис. VII.11а наведено фото-електронне (при збудженні фотонами з енергією 240 еВ) зображення ділянки поверхні на якому відбулася "зупинка" фронту реакції. На зображенні чітко розрізняються дві області: перед фронтом (ділянка 1) – яскрава, та за фронтом (ділянка 2) – темна, тобто ті, з яких емітуються суттєво різні потоки фотоелектронів. На кожній з цих ділянок латерально-селективно було одержано спектри емісії з остівного рівня B 1s, які наведено на рис. VII.11б. Можна констатувати присутність/відсутність бору на ділянках перед/за фронтом реакції. Також, в областях 1 (рис. VII.11в) та 2 (рис. VII.11г) було одержано латерально-селективні картини дифракції електронів з енергією 38.1 еВ. Параметри цих картин виявилися ідентичними до одержаних в розділі VI для BN/Ru(0001) – рис. VI.3б (область 1) та для чистої поверхні Ru(0001) – рис. VI.3а (область 2). Таким чином, дані наведені на рис. VII.11 чітко свідчать про те, що фронт реакції є межею розділу областей, де 2D шар все ще існує на підкладинці Ru(0001) і там де він зник, а сама реакція є по суті реакцією згоряння BN в кисні (найбільш імовірно шляхом утворення летких оксидів бору та азоту). В результаті цього процесу, безпосередньо за фронтом залишається чиста металічна поверхня.

При достатньо великому віддаленні реакційного фронту від початкового "епіцентру" його форма в полі зору МЕНЕ вже мало відрізняється від прямої лінії (рис. VII.12а). Визначною рисою при цьому є наявність другого фронту реакції (позначено білою стрілкою), що рухається за первинним (позначено чорною стрілкою) в тому самому напрямку. Цей рух було відслідковано в реальному часі на відеопослідовності, вибрані кадри з якої наведено на рис. VII.12а-д. Після того як другий фронт зникає з поля зору, знову спостерігаємо однорідну поверхню (рис. VII.12д) на якій було одержано картину мікродифракції зображену на рис. VII.12е.

Ця картина відповідає надструктурі 2×2 по відношенню до нереконструйованої поверхні Ru(0001), а враховуючи перебування зразку в атмосфері кисню можна із впевненістю констатувати формування добре відомої фази адсорбату 2×2-O/Ru(0001), де поверхня рутенію є вкритою чвертю моношару атомів O.

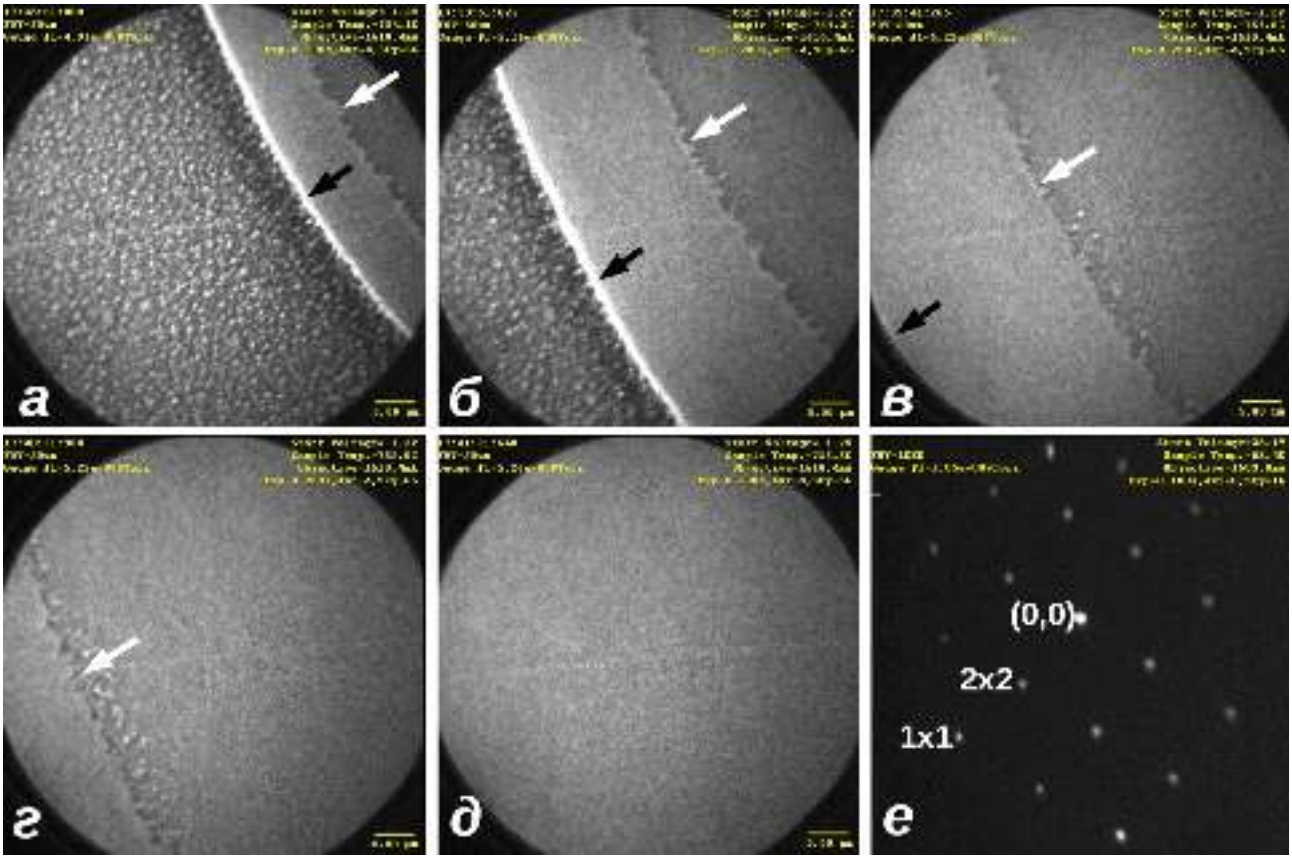

Рис. VII.12. а-д) Серія МЕНЕ зображень (енергія електронів 1.2 еВ) однієї й тієї самої ділянки поверхні діаметром 50 мкм в процесі згоряння шару BN (750°C, $p(O_2) = 5\times10^{-8}$ мбар) на підкладинці Ru(0001) на великій відстані від епіцентру реакції. Кадри неперевної відеопослідовності відповідають моментам часу: а) певний початковий момент часу t_0, б) t_0 + 50 с, в) t_0 + 100 с, г) t_0 + 150 с, д) t_0 + 200 с. Чорною та білою стрілками позначено первинний та вторинний фронти реакції відповідно. е) Мікродифракційна картина поверхні в кінцевому стані (д), енергія електронів 38.1 еВ.

З вищенаведеного можна легко зрозуміти, чому виникає вторинний фронт

реакції. Очевидно, що в області моментальної локалізації первинного фронту відбувається інтенсивне споживання кисню шляхом утворення летких оксидів бору та азоту. В умовах експерименту, джерелом кисню можуть бути молекули, що адсорбуються з газової фази в певній області навколо первинного фронту (як перед ним так і за ним), та внаслідок поверхневої дифузії транспортуються до місця згоряння шару BN. Це споживання є настільки інтенсивним, що весь адсорбований кисень в цій області повністю вичерпується, тому безпосередньо за первинним фронтом спостерігаємо чисту металічну поверхню (рис. VII.11г). В подальшому, коли площа області вільної від BN стає достатньо великою, а адсорбція кисню на ній продовжується, останній вже не встигає дифундувати від околу епіцентру до все більш віддаленого фронту реакції. Отже, буде утворюватися певне стабільне (за даних експериментальних умов: температура поверхні 750°C, $p(O_2) = 5\times10^{-8}$ мбар) кисневе покриття поверхні рутенію, а саме впорядкована фаза 2×2-O/Ru(0001). Розширення області зайнятої цією фазою якраз і спостерігається на рис. VII.12а-д як рух вторинного фронту реакції.

Згоряння 2D шару нітриду бору на рутенієвій підкладинці було також досліджено і в макроскопічному вимірі за допомогою просторово-інтегруючої методики ЕОС. На рис. VII.13 наведено відповідні Оже спектри систем BN/Ru(0001) та Au/BN/Ru(0001) після експозиції 600 L O_2 при різних температурах, що дає змогу дійти висновків про межі стабільності цієї модельної нанокаталітичної системи в умовах агресивного середовища. Оже-спектри наведені на рис. VII.13а є відповідним чином промарковані (тип зразку та експозиція) Так, найвища крива “h-BN/Ru(0001)” відповідає початковому зразку BN/Ru(0001), на якій чітко видно усі Оже піки бору, азоту та рутенію. Нижче за неї наступна крива відповідає тому самому зразку але після експозиції 600 L O_2 при температурі поверхні 600 °C. Видно, що внаслідок такої експозиції піки азоту та бору зникають повністю – це і є повне згоряння шару BN в кисні. В той же час з’являється пік KLL кисню, що очевидно відповідає шару атомів O адсорбованих на рутенієвій підкладинці, тобто

ситуації на рис. VII.12д. Далі показано криві Оже спектрів отриманих після відповідних експозицій зразків із субмоношаровим (0.3 МШ) покриттям Au/BN/Ru(0001), причому підданих додатковому відпалу (800 °C, 5 хв) безпосередньо після напорошення золота. Експозиція такого зразку до 600 L кисню при 800 °C ніяк не змінює інтенсивність піків бору та азоту на відповідній

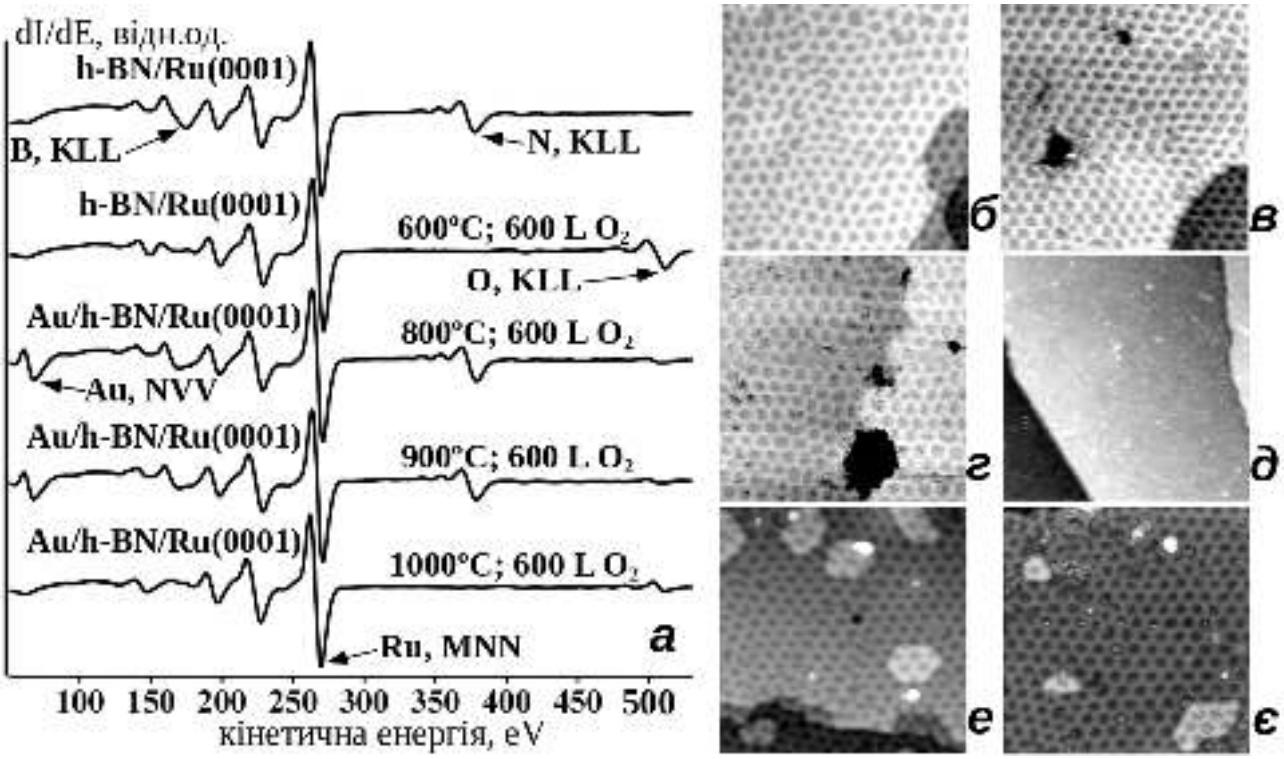

Рис. VII.13. а) Оже спектри інтерфейсів BN/Ru(0001) та (0.3 МШ Au)/BN/Ru(0001) до та після взаємодії з O_2 (p = 5×10^{-8} мбар, температури та експозиції вказано безпосередньо над кривими). Спектри отримано в режимі аналогового диференціювання, по вертикальній осі EdN/dE у відносних одиницях, енергія первинних електронів 3 кеВ. б-є) СТМ зображення (поле зору 43 × 43 нм): (б) BN/Ru(0001), напруга на зразку 1.05 В, тунельний струм 1 нА; (в) BN/Ru(0001) після експозиції 10 L O_2 (p = 1×10^{-7} мбар, 600 °C), 1.55 В, 3 пА; (г) BN/Ru(0001) 100 L O_2 (p = 1×10^{-6} мбар, 600 °C), 1.45 В, 1 нА; (д) BN/Ru(0001) 600 L O_2 (p = 1×10^{-6} мбар, 600 °C), 0.5 В, 1 нА; (е) (0.5 МШ Au)/BN/Ru(0001) після витримки при 800 °C, 0.9 В, 0.5 нА; (є) (0.5 МШ Au)/BN/Ru(0001) після експозиції 300 L O_2 (p = 1×10^{-6} мбар, 800 °C), 2.5 В, 1 пА.

спектральній кривій. Те саме можна сказати й про спектр після експозиції (600 L, 900 °C) – кількість бору та азоту є такою самою як і на початковому зразку BN/Ru(0001). Нарешті, повне згоряння шару BN фіксується після експозиції (600 L, 1000 °C) – на відповідній кривій не спостерігається піків бору та азоту, натомість можна констатувати присутність кисню, причому в кількості меншій, аніж на аналогічному спектрі BN/Ru(0001), 600 L, 600 °C. Це може бути пов'язано з тим, що при температурі 1000 °C кисень десорбується з поверхні Ru(0001), але оскільки після завершення експозиції зниження температури зразка відбувається значно швидше за зниження парціального тиску кисню в камері, певна кількість останнього все ж встигає адсорбуватись на звільнену від 2D шару поверхню рутенію.

Сукупність Оже-спектрів на рис. VII.13а демонструє дуже цікавий факт, а саме те, що температурна межа стабільності 2D шару BN на Ru(0001) підвищується як мінімум на 300 °C при незмінній експозиції в молекулярному кисні, якщо на інтерфейсі присутня невелика (субмоношарова) кількість золота. Ця тенденція підтверджується також і результатами СТМ досліджень, наведеними на рис. VII.13б-є. Так, на рис. VII.13б наведено СТМ зображення ділянки стандартної початкової поверхні "наносітки" BN/Ru(0001) розміром 43 × 43 нм. Зображення на рис. VII.13в-д демонструють різні стадії видалення BN з поверхні внаслідок реакції з молекулярним киснем при температурі зразка 600 °C: після експозиції 10 L (рис. VII.13в) спостерігаємо появу окремих прогалин, тобто 2D шар втрачає суцільність; після експозиції 100 L (рис. VII.13г) кількість прогалин та їхній максимальний розмір збільшуються; врешті після експозиції 600 L (рис. VII.13д) спостерігаємо атомарно гладеньку поверхню без будь-яких наноструктурних особливостей притаманих інтерфейсу BN/Ru(0001) – шар BN повністю видалено.

На противагу такому сценарію, послідовність зображень на рис. VII.13е-є демонструє незмінність 100%-го покриття поверхні візерунком "наносітки" як до так і після взаємодії із киснем у тих самих умовах, що й на рис. VII.13в-д. Причиною цього є наявність субмоношарової кількості (0.5 МШ) золота на

початковому зразку (рис. VII.13e), більшість якого знаходиться в інтеркальованому стані (видно острівці під шаром BN) внаслідок попереднього прогріву до 800 °C у надвисокому вакуумі. Оскільки наявна кількість атомів Au на зразку знаходиться частково під шаром BN а частково над ним, досить імовірним видається заповнення атомами Au також і різноманітних дефектів в ньому (вакансій, розривів 2D шару, тощо). Таким чином, під час експозиції в кисні, молекули O_2 не будуть мати прямого контакту із рутенієм, отже не будуть дисоціювати, тому їхня здатність реагувати із нітридом бора залишиться на низькому рівні. Натомість, за відсутності золота, ніщо не блокує доступ молекул O_2, до рутенієвої підкладинки в місцях несуцільності 2D шару (які завжди присутні в системі BN/Ru(0001), див. підрозділ VI.1), отже, як відомо, при підвищених температурах відбуватиметься дисоціація на атоми O, які будуть негайно вступати в реакцію з BN. Цей процес буде самоприскорюватися, адже по мірі видалення BN з поверхні буде збільшуватися частка площі чистого металу, а відтак і кількість дисоційованого кисню, в якому рештки BN "згорятимуть" все швидше. В підсумку ж, можна констатувати, що зафіксовано захисний ефект присутності субмоношарових кількостей золота проти руйнування спонтанно наноструктурованого інтерфейсу BN/Ru(0001) шляхом окиснення при підвищених температурах.

VII.2.3. Горіння 2D шару BN в молекулярному кисні – заключні ремарки

Розкрита в даному підрозділі мезоскопічна (на рівні десятків мікрон) картина горіння плівки BN одноатомної товщини на підкладинці Ru(0001) свідчить про те, що взаємодія з киснем відбувається на межі області де існує покриття BN, іншими словами, хімічна реакція відбувається "на торці" листка двовимірного матеріалу. Те саме справедливо й у мікроскопічному масштабі (на рівні нанометрів), проте в цьому випадку такою "межею" виступає периферія вакансійних дефектів, причому на початкових етапах навіть одно-атомних вакансій, які завжди присутні в плівці BN. Саме остання обставина дозволяє реалізувати механізм захисту 2D плівки від руйнування, додаючи до системи невелику кількість металічного адсорбату, атоми

якого намагатимуться увійти в контакт із матеріалом підкладинки. Зокрема цей механізм працює в модельній нанокаталітичній системі Au/BN/Ru(0001), причому варто відзначити своєрідний “симбіоз” первинної та вторинної наноструктур: наявність спонтанно наноструктурованого 2D шару BN є необхідною умовою утворення наночастинок золота, при цьому деяка кількість атомів Au буде брати участь у “заліковуванні” вакансій в 2D матеріалі підвищуючи його стійкість в контакті із агресивними хімічними реагентами, а саме останні якраз і можуть бути складовими хімічних реакцій, метою каталізу яких є утворення металічних наночастинок. Можна передбачити, що такий симбіоз може реалізовуватись і в інших системах класу Me/$(BN)_xC_y$/Ru(0001) або Me/$(BN)_xC_y$/Rh(111), проте не обов’язково для кожної комбінації матеріалів. Зокрема не варто очікувати “захисту” інтерфейсу BN/Ru(0001) з боку адсорбатів Pd, оскільки останні не демонструють тенденції до пошуку місць контакту із рутенієм (згідно результатів попереднього підрозділу). Зрештою, варто відзначити, що будь-яка практична нанокаталітична система не зможе базуватись на монокристалах Ru(0001) або Rh(111), а натомість вимагатиме створення дешевшої плівкової системи типу підкладинка/плівка(Ru,Rh,сплав...)/$(BN)_xC_y$/нанокаталізатор.

Подальший розвиток даної дослідницької тематики буде передбачати наближення до реальних умов протікання хімічних реакцій та хімічно агресивних середовищ. Зокрема, останім часом приділяється велика увага стабільності 2D нітриду бору в повітрі за нормальних умов [303], в тому числі й в контексті захисту металічної підкладинки від корозії [304]. Іншим важливим напрямком вбачається дослідження стабільності 2D-BN у рідкому середовищі, перш за все у воді [305] або в електроліті [306].

VII.3. Спонтанно наноструктурована плівка RuO_2/Ru(0001)

В попередньому підрозділі було досягнуто просторово однорідного стану поверхні із шаром адсорбованого кисню (рис. VII.12д-е). В цьому стані атоми O

формують впорядковану поверхневу надструктуру 2×2-O/Ru(0001), причому, як обговорювалось у огляді літератури (підрозділ I.6), це є лише першим етапом окиснення поверхні Ru(0001). На наступних етапах спочатку збільшується (до 1 МШ) концентрація адсорбованих на поверхні атомів O, після чого починається проникнення останнього у приповерхневі шари. При цьому, на проміжному етапі формуються субстехіометричні оксиди Ru_xO_y, а на заключному етапі утворюється плівка кристалічно впорядкованого RuO_2. Вищезгадані проміжні етапи (до стану насичення RuO_2) є цікавими з точки зору спонтанної наноструктуризації поверхні, що й стало предметом дослідження в даному підрозділі. Зокрема, було поставлено завдання одержати латерально неоднорідні (хімічно гетерогенні в наномасштабі) плівки Ru-RuO_2, причому процес їхнього одержання можна трактувати як ріст плівки складної сполуки, що утворюється зі споживанням матеріалу підкладинки. Оскільки такий процес вимагає перш за все проникнення атомів O в приповерхневі шари рутенієвого зразку, можна очікувати відмінностей у результуючій хімічній гетерогенності для зразків із різною початковою морфологією поверхні. Це спонукало дослідити окислення як монокристалічних зразків Ru(0001) так і нанокристалічних плівок рутенію із товщиною у нанометровому діапазоні. До останніх близькими за властивостями є специфічні області щільно згрупованих сходинок на монокристалічних зразках (див. розділ VI, рис. VI.1), проте саме вони є важко досяжними для методик сканувальної зондової мікроскопії. Тому для виченння таких областей на поверхні Ru(0001) було задіяно методику фотоелектронної спектроскопії остівних рівнів із просторовим розділенням на базі синхротронного джерела зфокусованого X-випромінювання.

VII.3.1. Експериментальні особливості дослідження системи Ru(0001)+O_2

В даній частині роботи було використано (ідентично, без будь-яких змін, як і загалом в даному та попередньому розділах) вищеописані експериментальні процедури одержання чистої поверхні Ru(0001) та її дослідження за допомогою методик СТМ та ХФЕС. Окрім того, базуючись на синхротронному джерелі X-

випромінювання (“Elletra”, м. Трієст, Італія) було проведено експерименти з просторово-селективної ХФЕС окисненої поверхні зразка Ru(0001). Для цього було використано сканувальний фото-емісійний мікроскоп, яким було обладнано променеву лінію “ESCA Microscopy” даного синхротрона. Фокусування пучка фотонів з енергією 450 еВ в пляму діаметром 200 нм здійснювалося за допомогою зональної пластинки, в той час як зразок можна було сканувати (аналогічно як і в сканувальних зондових мікроскопах) відносно точки фокусу. Це давало можливість одержувати мапи хімічного стану шляхом детектування емітованих з опроміненої точки поверхні фото-електронів, що було реалізовано за допомогою напівсферичного аналізатора енергій електронів із мікроканальною пластинкою у якості детектора. При цьому роздільна здатність ХФЕС аналізу по енергії складала 200 меВ, а взаємне розташування зразка та енергоаналізатора забезпечувало вимірювання сигналу фотоелектронів емітованих під ковзним кутом. В такій геометрії, внаслідок ефектів затінененння, на мапах хімічного стану виявляються більш яскраво підкресленими топографічні неоднорідності поверхні.

Для окиснення до стану RuO_2 використовувались інші режими витримки зразка в молекулярному кисні аніж для досягнення адсорбованих на рутенії кисневих шарів, а саме – встановлювались натікання кисню у надвисоковакуумну камеру до рівноважного парціального тиску порядку 10^{-5}-10^{-4} мбар при температурі підкладинки в діапазоні від 450 до 770 °К. Для реверсу окиснення (тобто для відновлення) було застосовано взаємодію з парами CO або HCl при парціальних тисках порядку 10^{-8}-10^{-7} мбар.

VII.3.2. Наноструктурні аспекти взаємодії Ru(0001) + O_2

Як було показано в підрозділі VI.1.2, типова процедура приготування підкладинки Ru(0001), що є чистою та гладенькою на атомному рівні, вимагає іонного бомбардування зразку, яке внаслідок комбінованої дії ерозії та поверхневої дифузії рутенію спричиняє на певних ділянках появу згустків атомарних сходинок. Такі щільні скупчення сходинок є цікавими з точки зору процесу окиснення, адже

вони являють собою місця в яких велика кількість атомних площин (0001) монокристалу рутенію контактують із газовим середовищем своїми торцями. Це повинно полегшувати проникнення кисню між атомних площин металу, а саме цей процес і є ключовим етапом утворення об'ємного оксиду RuO_2. Для підкреслення цього ефекту, було здійснено приготування поверхні Ru(0001), використовуючи дещо вищу дозу опромінення іонами аніж стандартна мінімально необхідна для очищення поверхні від забруднень, що призвело до формування більш розвиненої морфології з великою кількістю областей щільного скупчення сходинок. На рис. VII.14а наведено СТМ зображення (12 × 12 мкм) такого зразка – після ерозії при 1050 ºК іонами Ar^+ з енергією 1.5 кеВ та дозою 1.4×10^{17} іонів/см^2. Як бачимо, внаслідок зазначеної процедури приготування досягнуто морфології поверхні, що характеризується наявністю великої кількості шестигранних виступів висотою до 100 нм та латеральною протяжністю порядку мікрометра (див. поперечний переріз знизу від зображення – взято уздовж білого відрізку). Очевидно, що шестигранна форма пов'язана із гексагональною кристалічною структурою рутенієвої підкладинки. Вершини цих виступів є атомарно-гладенькими, тобто гарантовано не містять скупчень сходинок, в той час як простір між ними містить як атомарно гладенькі тераси розділені моноатомними сходинками так і щільні скупчення одразу багатьох сходинок. Приклади цих двох типів ділянок даються СТМ зображеннями на рис. VII.14: (б) – присутні тільки атомарно гладенькі тераси; (в) – атомарно гладенькі тераси (позначено чорними колами) та скупчення сходинок (позначено чорними прямокутниками).

Зображення данного зразка після окиснення при 770 ºК в молекулярному кисні при тиску 7×10^{-4} мбар, одержані методом ХФЕС із просторовим розділенням (рис. VII.14г-д) містять області підвищеної яскравості, що за своєю формою, розміром та характером розташування цілком узгоджуються із шестикутними виступами зафіксованими метододикою СТМ. При цьому найбільш сильний контраст спостерігався на "хімічно диференційованих" зображеннях (рис. VII.14г), які було одержано діленням інтенсивностей неокисненої компоненти на окиснену

компоненту спектральної лінії остівного рівня Ru $3d_{5/2}$. Типові спектри цієї емісійної лінії (включно з розкладом на стандартні компоненти, що відповідають стехіометричному RuO_2, проміжному оксиду Ru_xO_y, та неокисненому металу “bulk”) одержані з ділянок різної морфології наведено на рис. VII.14д. Верхній спектр є типовим для більш темних ділянок зображення, тобто тих, що корелюють із сумішшю атомарно гладеньких терас та сходинкових згустків, а нижній – для більш

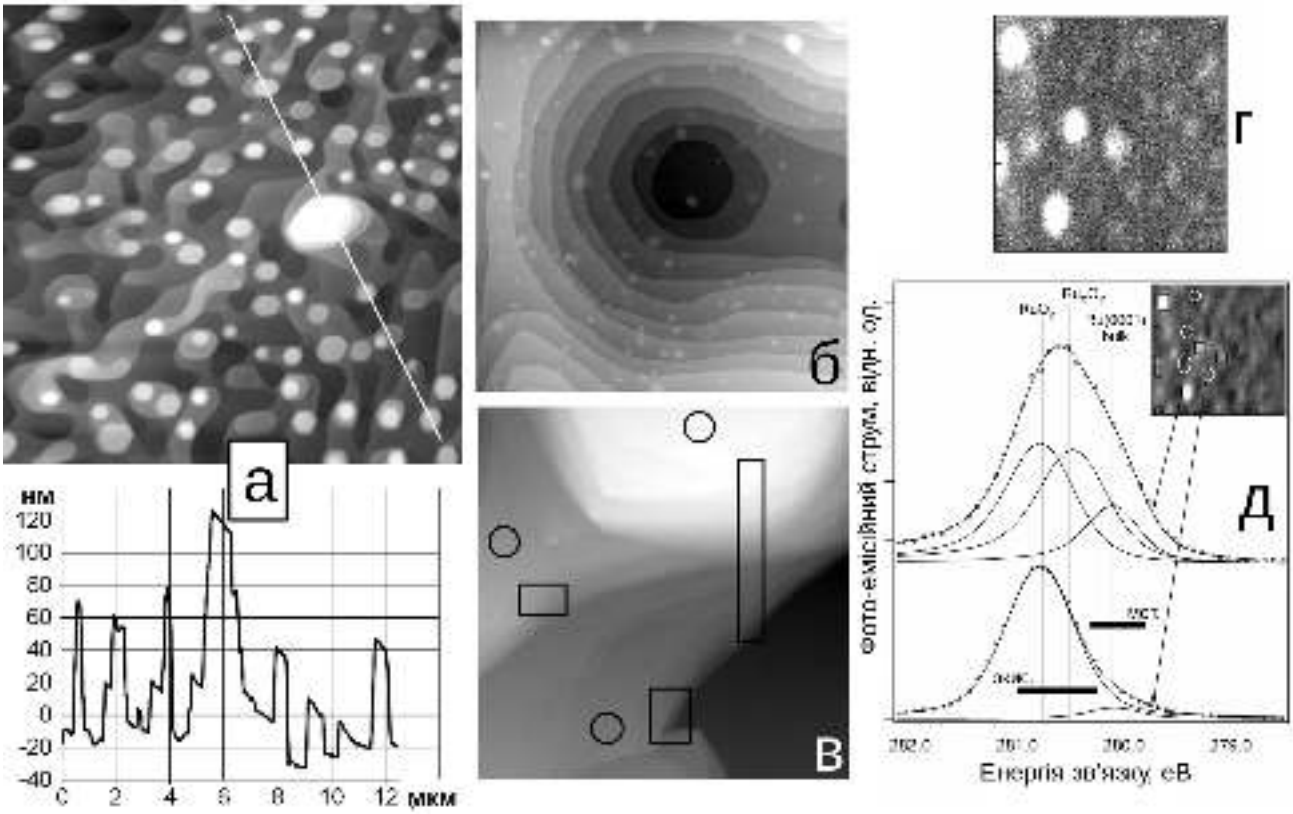

Рис. VII.14. а-в) СТМ зображення морфологічно розвиненої поверхні Ru(0001). а) 12 × 12 μм, $U_{зр}$ = -1.05 В, $I_{тун}$ = 1 нА, знизу наведено поперечний переріз уздовж білої лінії; б) 860 × 860 нм, $U_{зр}$ = 0.3 В, $I_{тун}$ = 2 нА; в) 860 × 860 нм, $U_{зр}$ = 0.3 В, $I_{тун}$ = 1 нА; г) фотоелектронне хімічно-контрастне зображення 12.8 × 12.8 μм окисненої поверхні Ru(0001) – одержане як відношення інтенсивностей компонент “мет.”/“окис.” спектральної лінії Ru 3d; (д) фотоелектронне зображення тієї самої ділянки поверхні (загальна інтенсивність потоку фотоелектронів). Кола та прямокутники на зображенні позначають спектрально відмінні типи ділянок – відповідно наведено два типових спектра лінії Ru 3d.

світлих, тобто тих, що корелюють із виключно атомарно гладенькою морфологією. Останні є неповністю окисненими, що випливає з наявності спектральної складової чистого металу. В той же час, на верхньому спектрі ця складова є майже відсутньою. Це підтверджує природнє припущення про полегшені умови для проникнення атомів кисню в заглиблені шари металу за наявності щільних скупчень сходинок.

Окрім монокристалічних зразків було також досліджено окиснення плівок рутенію із товщиною в нанометровому діапазоні, які знаходились в нанокристалічному стані. Для цього було використано плівкові зразки створені у Національній лабораторії Лоуренса, (Лівермор, США) методом магнетронного розпорошення. Ці зразки мали складну структуру, а саме [Si(001)]/[4нм-Si]/[0.5нм-Mo]/[7нм-Ru], і слугували модельною системою дзеркал ультрафіолетового діапазону, що використовуються в фотолітографічних системах класу EUVL. При цьому, верхній рутенієвий шар мав зернисту будову із середнім розміром зерен дуже близьким до товщини плівки (~7 нм, що контролювалося методом Х-променевої дифракції), тобто фактично являв собою наноструктуровану плівку. Кристалографічна орієнтація зерен відповідала площинам Ru(0001) паралельним поверхні підкладинки Si(001). Така зернистість не могла бути розрізненою на фото-електронному зображенні, оскільки була значно дрібнішою за діаметр плями фокусування Х-випромінювання. Тому, окиснення таких нанокристалічних плівок було досліджене методом ХФЕС остівних рівнів Ru 3d та O 1s без просторового розрізнення в площині поверхні.

Результати відповідних ХФЕС вимірювань наведено на рис. VII.15. До початку окиснення (найнижчі криві) спостерігаємо єдину металічну (“мет.” - тобто неокиснену) компоненту емісії Ru $3d_{5/2}$, а також повну відсутність кисню на поверхні. Вищі криві було отримано після експозиції величиною 7×10^5 L в молекулярному кисні для наступних температур зразку: 445, 470, 495 та 520 °К. Для цього ряду температур чітко спостерігається еволюція форми емісійної лінії Ru $3d_{5/2}$, що полягає в появі та поступовому зростанні відносної інтенсивності

окисненої (“окис.”) компоненти. Синхронно із цим зростанням відбувається поява сигналу O 1s, та подальше зростання його інтенсивності та зміни форми спектральної кривої. В останній можна розрізнити три компоненти, що відповідають

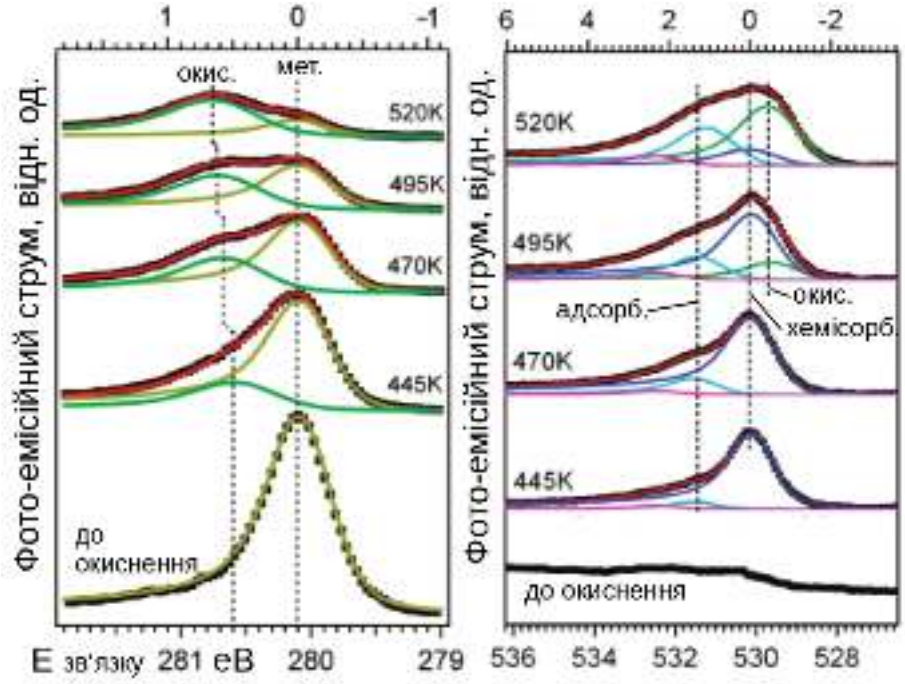

Рис. VII.15. Ділянки спектру фото-електронної емісії з поверхні нанокристалічної плівки Ru товщиною 7 нм до початку та після окиснення при температурах: 445, 470, 495 та 520 °К, одержані при опроміненні фотонами з енергією 656 еВ. По горизонтальні осі відкладено енергію зв’язку, ділянка спектру 282-279 еВ (ліворуч) містить компоненти емісії з остівного рівня Ru $3d_{5/2}$, ділянка 536-526 еВ (праворуч) – O 1s. Під основними спектрами наведено (тоньшими лініями) розклад емісійних ліній на елементарні компоненти.

адсорбованому кисню (“адсорб.”, тобто без дисоціації молекул O_2), хемісорбованому (“хемісорб.”, тобто з дисоціацією та утворенням киснево-рутенієвих зв’язків), а також у складі об’ємного оксиду (“окис.”). Компоненти “окис.” є домінючими на обох верхніх кривих, тобто для зразків окиснених при найвищій температурі (520 °К) і свідчать про формування стехіометричного оксиду RuO_2 в об’ємі зерен нанокристалічної плівки. Проміжні випадки, тобто між

найвищими та найнижчими кривими на рис. VII.15, відзначаються співмірними інтенсивностями окисненої та металічної компонент емісії Ru $3d_{5/2}$, що в купі з фактом нанокристалічної структури плівки свідчить про утворення просторово неоднорідної системи метал-оксид із гетерогенністю в нанорозмірному масштабі (характерні довжини порядку товщини плівки, тобто менше 10 нм). Причиною виникнення такої вторинної наноструктуризації є наявність заданої первинної наноструктури зернистої плівки, та як наслідок, велика поверхнева щільність областей аналогічних до згущень сходинок, проте на всій поверхні зразку, а не лише на певних ділянках, як на рис. VII.14. В результаті, окиснення починається одночасно на всій поверхні, тобто на кожному окремому зерні, що дозволяє отримати хімічну неоднорідність в нанорозмірному масштабі.

У зв'язку із вищенаведеним постало також і питання: чи є можливою спонтанна первинна наноструктуризація внаслідок окиснення початково атомарно гладенької поверхні Ru(0001). Таку початкову поверхню було приготовано за методологією ідентичною до описаної в пункті VI.1.1 попереднього розділу, після чого її було піддано окисненю за типових умов, а саме при 630 °К в молекулярному кисні при тиску 3×10^{-5} мбар протягом 50 хв. Відповідні СТМ зображення 430 × 430 нм у початковому стані та після окиснення наведено на рис. VII.16а-б. Неокиснена поверхня (рис. VII.16а) характеризується типовими особливостями, що було описано раніше: атомарно гладенькі тераси розділені одноатомними сходинками "s" або подвійними сходинками "ds". Також помітними є точки виходу на поверхню гвинтових дислокацій "d", та ділянки над заглибленими аргоновими бульбашками "ab". На рис. VII.16б спостерігаємо типову морфологію окисненої поверхні, що складається з атомарно гладеньких терас, як показано нижче – $RuO_2(110)$, одноатомних сходинок та певних заглиблень із латеральними розмірами порядку 10 нм. Очевидно, можна констатувати утворення спонтанно наноструктурованої поверхні в результаті процесу окиснення.

На рис. VII.16в наведено СТМ зображення ділянки 860 × 860 нм поверхні

зразка окисненого при температурі 630 ºК в молекулярному кисні при тиску 3×10^{-5} мбар протягом 40 хв. Тут є присутніми обидва типи морфології з рис. VII.16а-б, а саме, в центральній області спостерігаємо характерний візерунок терас та сходинок

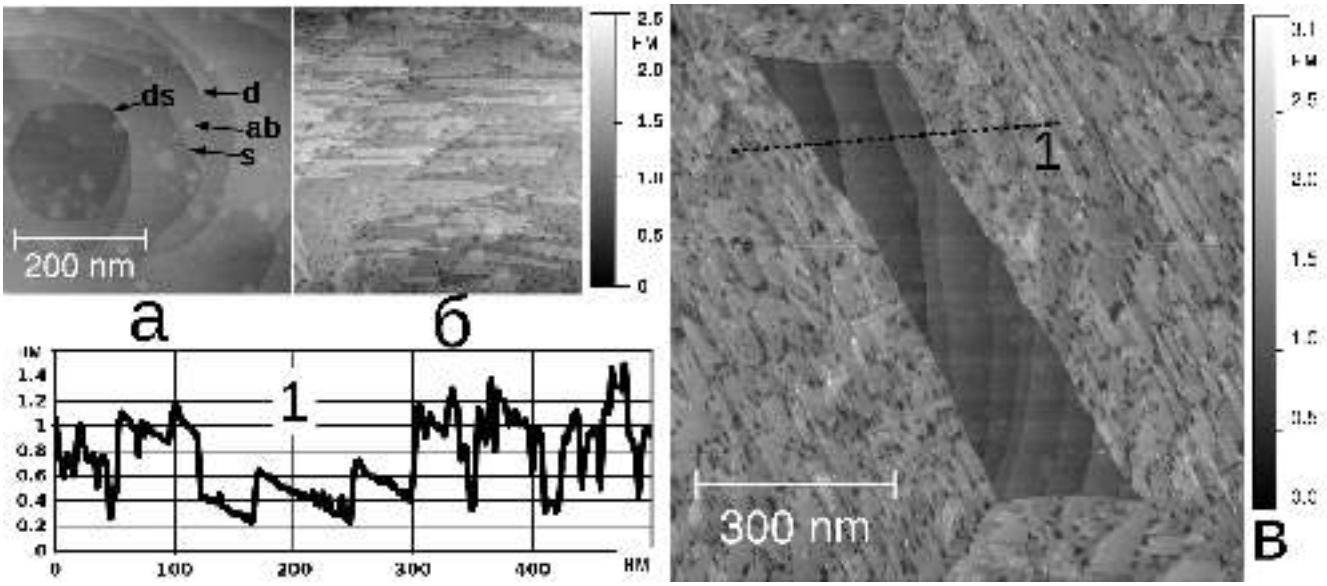

Рис. VII.16. СТМ зображення Ru(0001) до та після окиснення. Тунельна напруга на зразку 1.0 В, тунельний струм 1 нА; (а-б) 430 × 430 нм, (в) 860 × 860 нм. (а) неокиснена підкладинка, (б) після оиснення при 630 ºК, $p(O_2)=3\times10^{-5}$ мбар протягом 50 хв, (в) після оиснення при 630 ºК, $p(O_2)=3\times10^{-5}$ мбар протягом 40 хв. Ліворуч внизу наведено поперечний переріз уздовж штрихової чорної лінії 1.

металічної підкладинки Ru(0001), в той час як на периферії бачимо окиснену поверхню. Неокиснена область має форму паралелограма, що є очевидним наслідком зрощування чотирьох доменів RuO_2(110) двох різних орієнтацій які чергуються. Це відбувається на етапі росту плівки, коли вона ще не є суцільною, а домени різної орієнтації знаходяться у фазі латерального розширення. Поперечний переріз уздовж лінії 1 дає уявлення про масштаб та характер неоднорідностей плівки оксиду рутенію. Перш за все, плівка має наскрізні отвори у формі правильних паралелограмів зі сторонами порядку сотень нм. В той же час, самі домени RuO_2 є також несуцільними, оскільки в них спостерігаються отвори довільної форми із латеральними розмірами від одиниць до десятків нанометрів,

глибина яких сягає підкладинки. Отже, таку плівку, можна вважати нано-перфорованою. На перерізі 1 спостерігаємо висоту сходинки між поверхнями окису та металу ~0.6 нм, що однак не дорівнює товщині плівки RuO_2, оскільки в процесі окиснення відбувається “споживання” матеріалу зразка, й відповідно, зсув границі оксид-метал нижче рівня поверхні на ділянках, де хімічна реакція ще не відбулася.

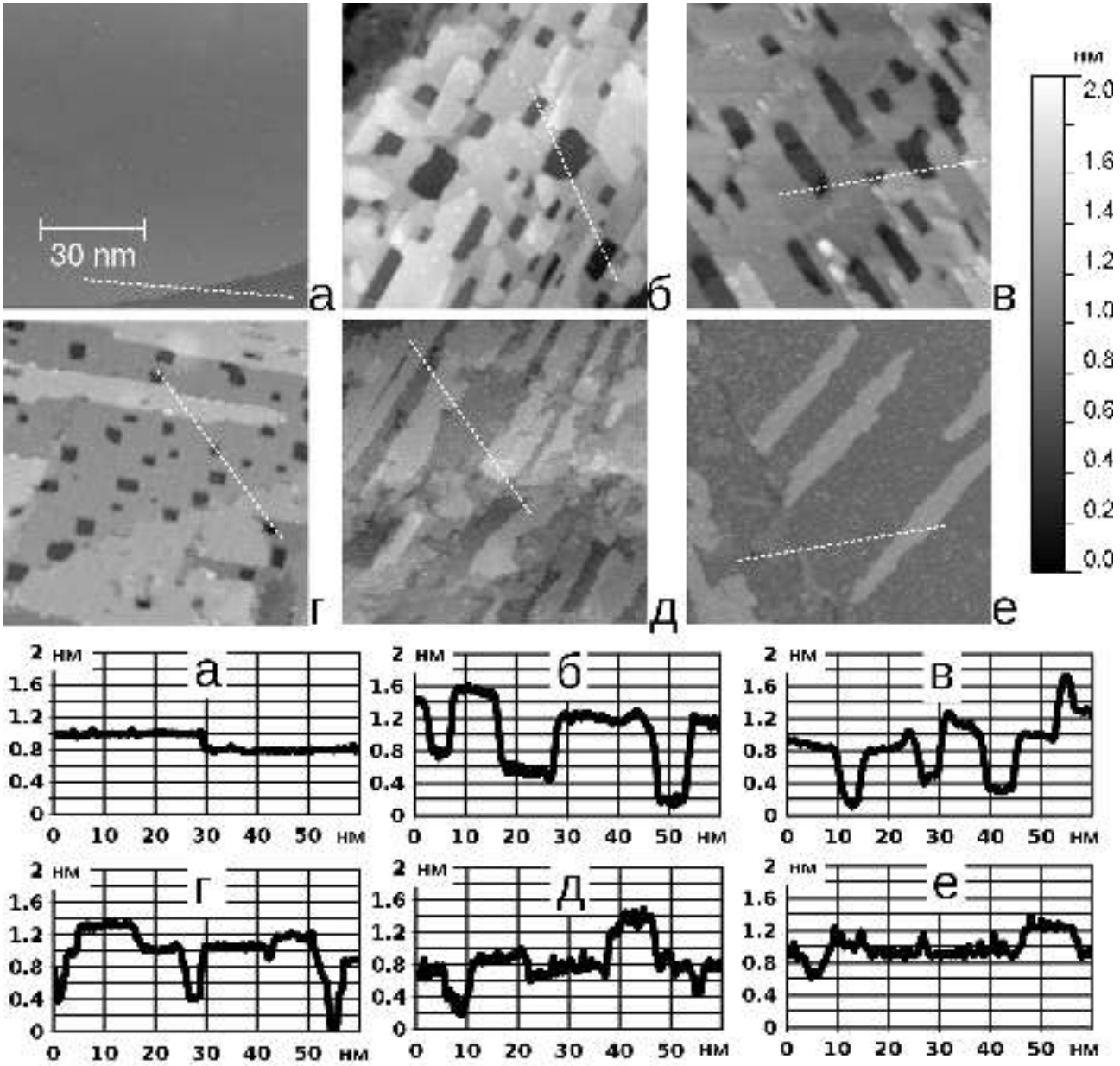

Рис. VII.17. СТМ зображення (86 × 86 нм, тунельна напруга на зразку + 1 В, тунельний струм 1 нА) поверхні зразка Ru(0001) в різних станах. (а) До початку об’ємного окиснення; (б-е) після окиснення при 630 °К в O_2 при 3×10^{-5} мбар протягом: (б) 30 хв, (в) 40 хв, (г) 50 хв, (д) 60 хв, (е) 90 хв.

Несуцільність плівки $RuO_2(110)$ на підкладинці Ru(0001) є станом, характерним для початкових етапів окиснення останньої. Після експозиції в молекулярному кисні, вищій аніж для випадку на рис. VII.16в, кількість отворів у вигляді паралелограмів ставала дедалі меншою, аж доки вони взагалі переставали потрапляти у поле зору СТМ зображень, і вся поверхня зразка ставала подібною до рис. VII.16б. В той же час, поверхня доменів оксиду також зазнавала змін, що можна відслідкувати на послідовності СТМ зображень на рис. VII.17а-е, де показано еволюцію морфології поверхні Ru(0001) після експозицій в молекулярному кисні при тиску 3×10^{-5} мбар від 0 до 90 хв при температурі зразка рівній 630 °К. Початковим станом є плівка 0.25 МШ хемісорбованих атомів кисню (рис. VII.17а), що формують впорядковну надструктуру 2×2-O/Ru(0001). В цьому стані поверхня є атомарно гладенькою, оскільки атоми адсорбату не проникають в матеріал підкладинки, а розташовуються виключно поверх неї. Тому, на зображенні спостерігаємо лише дві тераси, розділені одноатомною сходинкою. Її висота, ~ 0.2 нм на відповідному перерізі, добре узгоджується із висотою одноатомної сходинки на поверхні Ru(0001).

Коли оксид RuO_2 з'являється на поверхні (рис. VII.17б), в ньому є наявними численні нанорозмірні отвори (аналогічно як і на рис. VII.16б-в). Внаслідок збільшення кисневої експозиції кількість оксиду на зразку зростає, а латеральні розміри отворів поступово зменшуються (рис. VII.17б-г). На цьому етапі росту, плівка є наноструктурованою у формі апертур із латеральними розмірами до 10 нм та глибиною до 1 нм. Після експозиції протягом 60 хв (рис. VII.17д) апертури були відсутніми, тобто плівка RuO_2 ставала суцільною та вже не була наноструктурованою. Нарешті, якщо процес окиснення тривав 90 хв (рис. VII.17е), то відбувалося згладжування поверхні оксиду та формування протяжних атомарно гладеньких терас розділених моноатомними сходинками. В цьому стані морфологія поверхні RuO_2 фактично ставала подібною до початкової поверхні Ru(0001).

Масштаб зображень на рис. VII.17 не дозволяє розрізнити атомарні деталі

будови поверхні, тому на рис. VII.18а-в наведено СТМ зображення із розміром 17.2 × 17.2 нм поверхні зразка Ru(0001) за відсутності та в присутності плівки RuO_2. На рис. VII.18а наведено чисту металічну поверхню, яка одержується після відпалу у надвисокому вакуумі при 1100 °К, на зразку, який був вільний від вуглецевого забруднення у приповерхневому шарі. На даному зображенні атомної роздільної здатності досягнуто не було, неоднорідності рел'єфу пов'язані із залишковими забрудненнями. Якщо ж відпал при 1100 °К відбувався в атмосфері кисню при тиску 5×10^{-8} мбар, то утворювалася надструктура (2×2)-O/Ru(0001) хемісорбованих атомів кисню у кількості 0.25 МШ, що зображено на рис. VII.18б (це є поверхня того самого зразка, що й на рис. VII.17а). В даному випадку було досягнуто атомної роздільної здатності, в адсорбованому шарі чітко видимим є кожен окремий атом О, відстань між сусідніми атомами в площині поверхні дорівнює 0.54 нм. Нарешті, на рис. VII.18в наведено зображення поверхні об'ємного (тобто утвореного внаслідок проникнення атомів О в глибину зразку) стехіометричного оксиду RuO_2(110), одержане на тому самому зразку, що й на рис. VII.17е. На такій поверхні, зовнішній атомний шар утворено так званими "містковими" атомами О, ряди яких є чітко розрізненими на зображенні. Ці ряди є паралельними кристалографічному напрямку [001], а відстань між сусідніми рядами дорівнює 0.64 нм. В межах кожного конкретного ряду відстань між сусідніми атомами О дорівнює 0.31 нм, що лежить на межі роздільної здатності у даному експерименті.

Вищенаведені результати СТМ досліджень дають уявлення про морфологію та структуру поверхні Ru(0001) на різних стадіях окиснення в різних масштабах: мікроскопічному, нанорозмірному та атомному. Також вони демонструють виникнення спонтанної наноструктуризації поверхні на певних стадіях цього процесу. Далі розглянемо зміни в структурі поверхні яка вже окиснена але піддається дії відновлюючого реагента, в якості якого було обрано одну з найпростіших молекул – CO. На рис. VII.19 в лівій колонці наведено СТМ

зображення плівки оксиду RuO_2 до початку процесу відновлення, а в правій – після експозиції в парах CO. Так, на рис. VII.19а зображено суцільну плівку стехіометричного оксиду (аналогічну як і на рис. VII.17е), а на рис. VII.19б – стан поверхні цього ж зразку після взаємодії з CO при тиску 1×10^{-7} мбар протягом 100 с (експозиція 10 L) при температурі поверхні рівній 600 °К.

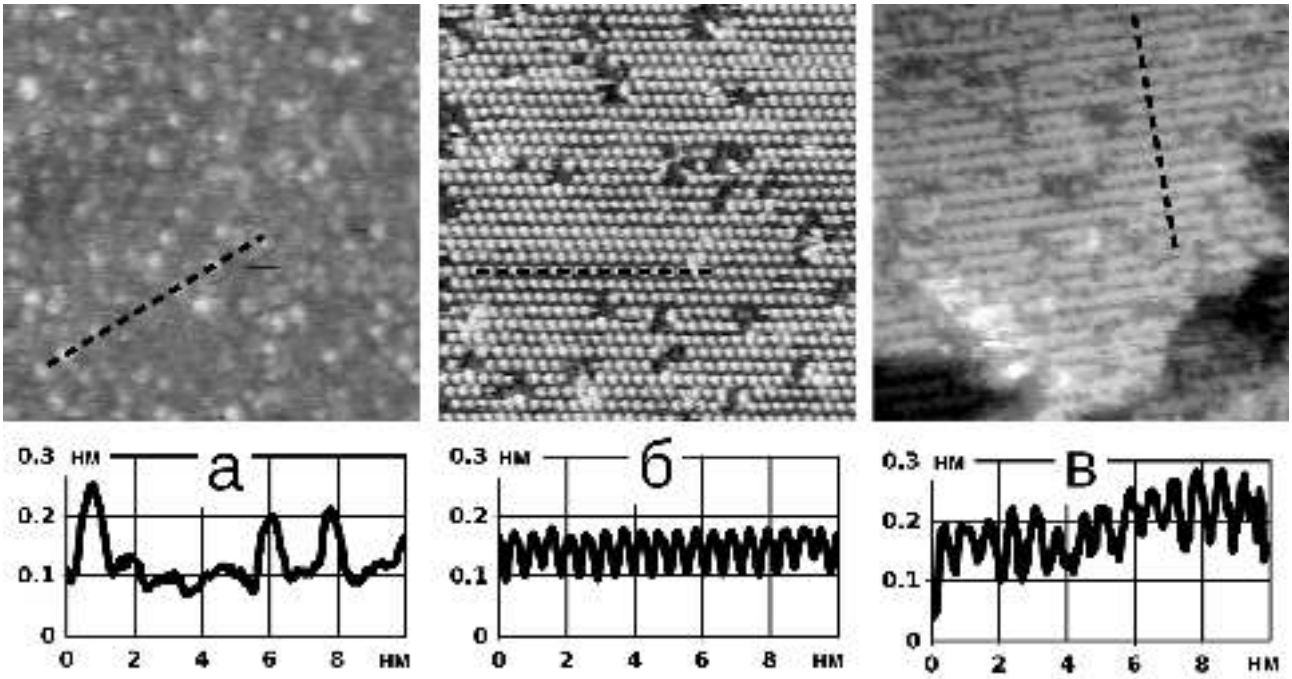

Рис. VII.18. СТМ зображення (17.2 × 17.2 нм, тунельна напруга на зразку + 1 В, тунельний струм 1 нА) різних станів поверхні Ru(0001). (а) чиста поверхня за відсутності суттєвих кількостей вуглецю або кисню; (б) (2×2)-O/Ru(0001); (в) RuO_2(110).

Результатом цієї хімічної реакції відновлення ($RuO_2 + CO \rightarrow Ru + CO_2$) є, знову ж таки, наноструктуризація початково атомарно гладенької плівки RuO_2(110). Її проявами є поява неглибоких (не наскрізних через усю товщину плівки) лунок нанометрового масштабу на латерально протяжних терасах, а також цілковита конверсія оксиду в металічні нанокластери у випадку найвищих (найбільш виступаючих) терас обмеженої ширини. Для наочності, чорні стрілки, які з'єднують зображення на рис. VII.19а-б, позначають відповідність між цими двома типами

ділянок поверхні. Виглядає досить природнім, що матеріал вузьких виступаючих терас піддається повному відновленню, оскільки молекули CO мають можливість взаємодіяти із відповідними фрагментами одно-молекулярного шару RuO_2 уздовж усього їхнього периметру – рух фронту реакції переважно паралельно поверхні

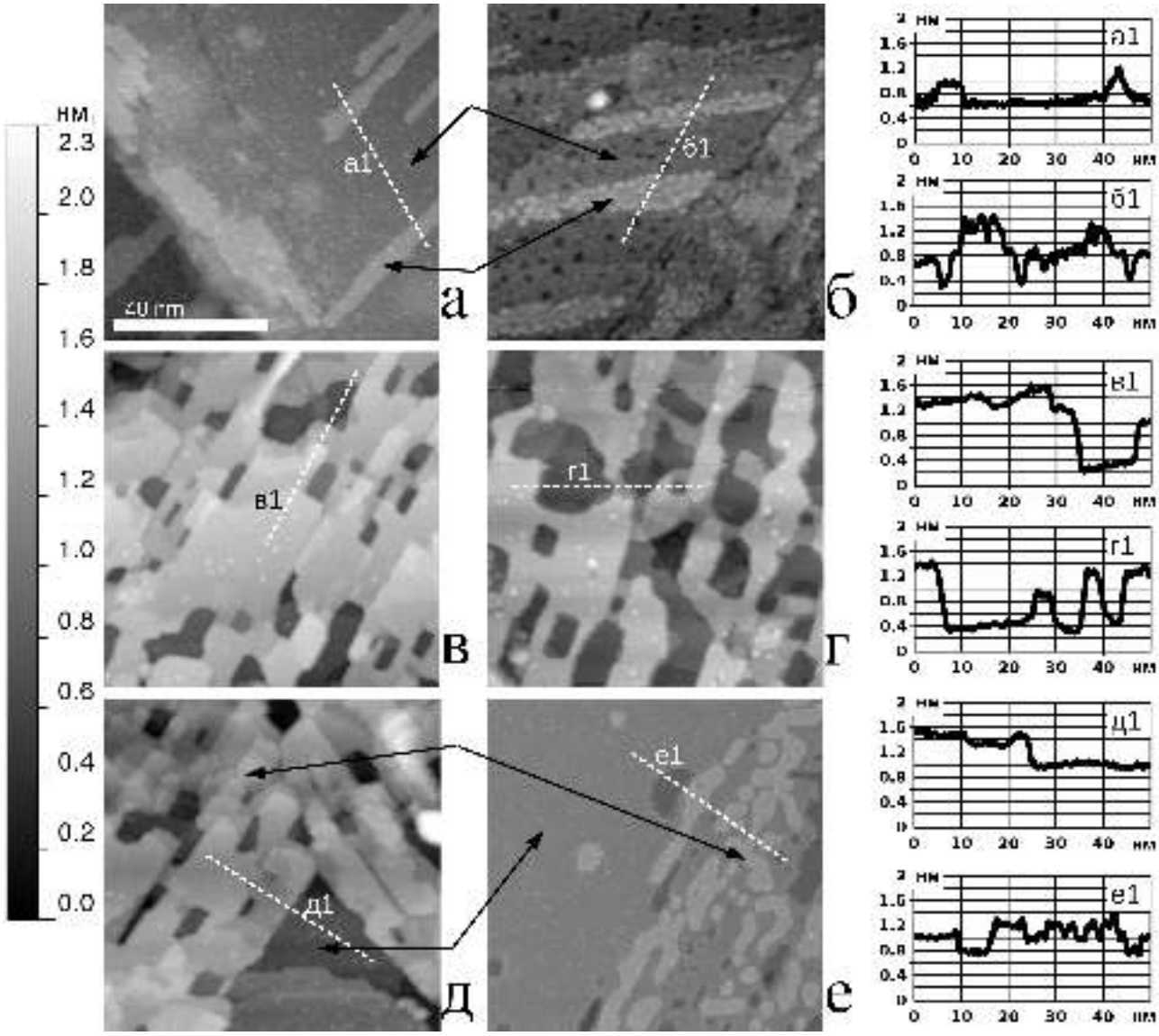

Рис. VII.19. СТМ зображення (86 × 86 нм, тунельна напруга на зразку + 1 В, тунельний струм 1 нА) поверхні зразка RuO_2(110)/Ru(0001) до та після реакції відновлення (експозиція в парах CO при температурі поверхні 600 ºК). а,в,д) початкові стани; б) зразок (а) після експозиції 10 L; г) зразок (в) після експозиції 10 L; е) зразок (д) після експозиції 100L. Праворуч наведено поперечні перерізи уздовж відповідно маркованих штрихових ліній на усіх зображеннях.

зразка. Така реакція є більш швидкою, аніж коли відновлення починається на ідеальній поверхні $RuO_2(110)$, більшість якої залишається неушкодженою (за винятком місць появи нанорозмірних лунок) – рух фронту реакції переважно перпендикулярно поверхні зразку.

Для наступної реакції початковий стан поверхні характеризувався несуцільною наноперфорованою плівкою – рис. VII.19в. При цьому, експозиція була ідентичною до випадку на рис. VII.19а-б, внаслідок якої відбулося розширення отворів у плівці, латеральні розміри яких в кінцевому стані на рис. VII.19г досягають декількох десятків нм. Очевидно, що реакція відновлення переважно протікає на бічних стінках доменів RuO_2 і фронт реакції рухається паралельно поверхні зразку, аналогічно як і у випадку вузьких виступаючих терас на рис. VII.19а-б. В той же час, поверхня матеріалу доменів, що залишається на зразку в кінцевому стані (рис. VII.19г) виглядає практично неушкодженою. Таким чином, СТМ дані на рис. VII.19а-г свідчать про те, що найбільш інтенсивно молекули CO реагують із шаром $RuO_2(110)$ саме на бічних границях останнього. Окрім того, порівнюючи характерні форми отворів до та після реакції, можна зробити висновок про ізотропність поширення фронту цієї реакції відновлення в площині $RuO_2(110)$.

Нарешті розглянемо реакцію спричинену на порядок вищою експозицією в парах CO (100 L, при тиску 1×10^{-6} мбар та температурі зразку рівній 600 °К), для якої початковий та кінцевий стан поверхні наведено на рис. VII.19д-е. Така експозиція спричиняла повне відновлення оксиду, оскільки в кінцевому стані не спостерігалося жодних ознак наявності доменів RuO_2. В початковому стані на зразку була присутня несуцільна плівка із різноманітними наскрізними отворами, в т.ч. і у вигляді паралелограмів як на рис. VII.16в, іншими словами, на поверхні співіснували протяжні ділянки як з оксидом так і без нього. Після відновлення, ділянки цих двох типів виглядали по різному – в той час як початково неокиснені ділянки не зазнавали морфологічних змін (залишались атомарно гладенькими, див. ліву частину рис. VII.19е), ділянки ж на яких був попередньо присутнім певний домен RuO_2 після відновлення виглядають як набір нанорозмірних острівців та

лунок одноатомної висоти / глибини (див. праву частину рис. VII.19е). Такі утворення можна пояснити вивільненням атомів Ru в процесі відновлення та їхньою недостатньою мобільністю при відносно низькій температурі (600 °К), що не дає можливості їхньої кристалізації в ідеальних атомних площинах. Виглядає досить вірогідним, що різка межа між атомарно гладенькою та наноструктурованою областями на рис. VII.19е є частиною сторони паралелограма (такого ж типу як і на рис. VII.16в), тобто границею між окисненою та неокисненою поверхнею до початку відновлення. Знову ж таки, чорними стрілками позначено відповідність між цими двома типами ділянок на зразку в початковому та кінцевому станах. Таким чином, повне відновлення системи RuO_2/Ru(0001) спричиняє морфологічну (оскільки зразок в кінцевому стані не є гетерогенним ні в якому масштабі) самочинну наноструктуризацію поверхні.

Вищенаведені дані СТМ вимірювань надають вичерпну інформацію про морфологію поверхні зразка Ru(0001) після ряду чітко визначених процедур його хімічної обробки. В той же час, для верифікації елементного складу поверхні у її різних станах було використано методику ХФЕС. На рис. VII.20 наведено дані ХФЕС вимірювань на початковому металічному зразку Ru(0001), після часткового або повного окиснення його поверхні, а також після повного або часткового відновлення оксиду (здійснювалося шляхом взаємодії, як з молекулами CO, так і з молекулами HCl). В найнижчій групі, що складається з двох кривих, спектр “1 – початкова поверхня” було отримано на зразку, який було зображено на рис. VII.17а. Тут, окрім піків, що належать рутенію, спостерігаємо також ледь помітну емісію O 1s, що відповідає хемосорбованим атомам O на металічній поверхні (надструктура 2×2, рис. VII.18б). Таким чином, ця крива характеризує початковий стан зразка до окиснення, адже в цьому стані ще не відбулося проникнення кисню між атомнх площин рутенію.

В середній групі, що складається з трьох кривих, спектр “2 – частково окиснена” відповідає зразку зображеному на рис. VII.17б. В даному випадку,

спостерігаємо емісію O 1s на рівні, що є типовим для несуцільної (наноперфорованої) плівки RuO_2(110). Якщо ж на зразку була присутньою суцільна атомарно гладенька плівка оксиду (зображення якої було наведено на рис.VII.17е), то було одержано спектр представлений найвищою кривою на рис. VII.20, позначену як “повністю окиснену”. Характерною ознакою цього стану є інтенсивність емісії O 1s вища за Ru 3p та порівняна із інтенсивністю піків Ru 3d.

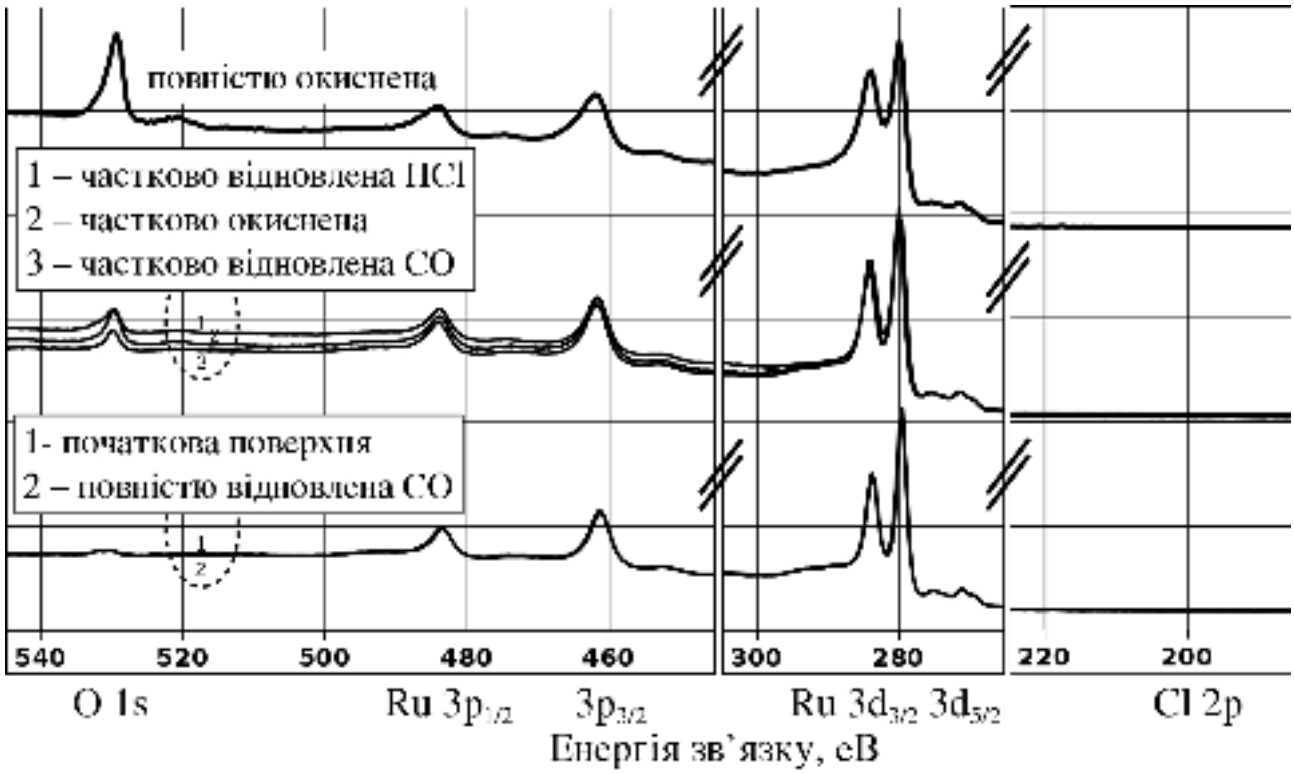

Рис. VII.20. Ділянки спектру фото-електронної емісії з поверхні Ru(0001) в різних станах окиснення. По горизонтальній осі відкладено енергію зв’язку та наведено позначення областей розташування емісійних піків рутенію, кисню та хлору: Ru 3p1/2, 3p3/2, 3d3/2, 3d5/2, O 1s та Cl 2p. По вертикальній осі відкладено інтенсивність сигналу фотоелектронів відносних одиницях, та здійснювався довільний зсув спектрів для їх логічного групування. Спектри було одержано при опроміненні зразка фотонами з енергією 1253.6 еВ.

Далі було одержано спектри рутенієвої поверхні після часткового відновлення суцільної плівки оксиду. Зокрема в середній групі кривих, спектр

позначений як “3 – частково відновлена CO” було одержано на зразку, якому відповідає СТМ зображення на рис. VII.19г. На цьому спектрі спостерігається приблизно той самий рівень емісії O 1s, що й для частково окисненої поверхні, таким чином, корелюючи із неповним покриттям поверхні доменами RuO_2(110). Нарешті, було одержано спектр після повного відновлення плівки оксиду шляхом взаємодії з молекулами CO (зображення цього стану подано на рис. VII.19е), його позначено як “2 – повністю відновлена CO” в нижній групі кривих. Як і варто було очікувати, він є практично ідентичним до спектру “1 – початкова поверхня” (обидві криві співпадають). Загалом, було одержано відмінну кореляцію між інтенсивністю емісії O 1s, що спостерігались за допомогою ХФЕС та кількістю типових для оксиду морфологічних особливостей, що спостерігались за допомогою СТМ.

Як видно, не тільки окиснення, але також і відновлення може бути рушійною силою спонтанної наноструктуризації або зміни параметрів наноструктури на поверхні Ru(0001). Тому, на завершення було здійснено порівняння морфології поверхні після часткового відновлення оксиду за допомогою молекул CO та HCl. Для цього, зразок, який було зображено на рис. VII.17д, було піддано експозиції 10 L в парах HCl, які дозовано напускались в камеру із рівноважним парціальним тиском 1×10^{-7} мбар протягом 100 с, при температурі поверхні рівній 700 °К. Далі, поверхню було досліджено методом ХФЕС (спектр “1 – частково відновлена HCl” на рис. VII.20) та за допомогою СТМ (відповідні зображення вибраних ділянок розміром 86 × 86 нм наведено на рис. VII.21).

Як є очевидним з рис. VII.21а, часткове відновлення RuO_2 за допомогою HCl спричиняє наноструктуризацію попередньо неструктурованих ділянок (із суцільною плівкою оксиду) – спостерігаємо багато наскрізних отворів. Таким чином, плівка стає наноперфорованою (аналогічно як і після відновлення в парах CO), проте конкретна форма отворів відрізняється від випадків на рис. VII.19, а саме, очевидною є їхня видовженість в напрямку, що співпадає з орієнтацією рядів місткових атомів O на поверхні доменів RuO_2(110). Це є ознакою преферентного відновлення на бічних стінках доменів оксиду із рухом фронту реакції уздовж

кристалографічного напрямку [001] або еквівалентих. Оскільки, як зазначалось вище, ці напрямки співпадають зі сторонами “паралелограмів”, прикладом яких є отвір зображений на рис. VII.16в, виглядає природнім припущенням, що такі утворення мають зберігатись при частковому відновленні плівки. Їх дійсно було знайдено на даному зразку, один з таких отворів частково потрапляє в поле зору СТМ зображення на рис. VII.21б. В останньому випадку, шкалу сірого було

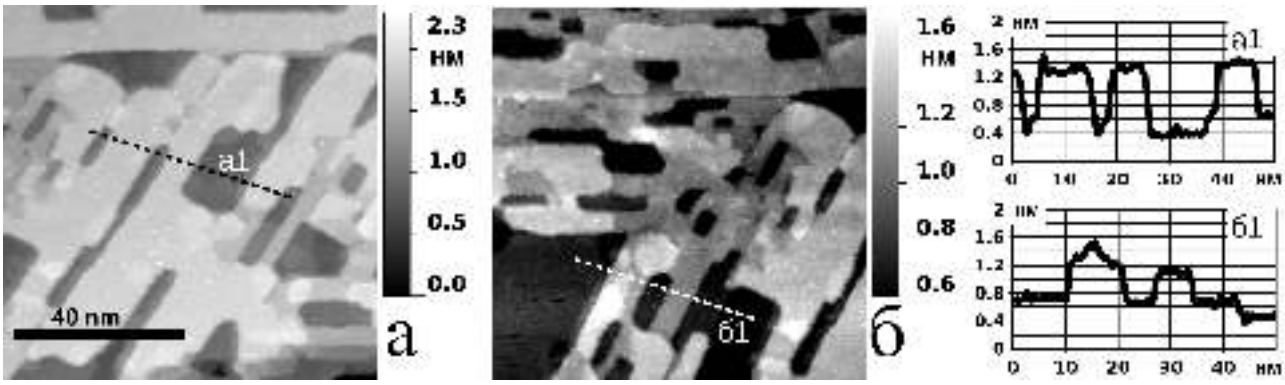

Рис. VII.21. СТМ зображення (86 × 86 нм, тунельна напруга на зразку + 1 В, тунельний струм 1 нА) поверхні зразку RuO_2(110)/Ru(0001) після часткового відновлення в парах HCl. а) ділянка яка мала суцільне покриття до початку відновлення; б) ділянка яка захоплювала частину наскрізного отвору у вигляді паралелограму до процесу відновлення.

спеціально налаштовано на область висот притаманим поверхні RuO_2(110). Завдяки цьому можемо чітко спостерігати ряди місткових атомів O та їхню паралельність границям, що розмежовують області наявних доменів оксиду та області їхньої повності відсутності – це і є фрагменти сторін “паралелограму”. Часткове покриття поверхні оксидом дає типову для такого випадку інтенсивність емісії O 1s, зокрема, вона є досить близькою до випадків частково окисненої та частково відновленої за допомогою CO поверхонь (три спектри середньої групи на рис. VII.20). При цьому, у відповідній спектральній області не спостерігається емісії Cl 2p, тобто присутністю хлору на поверхні можна знехтувати, що узгоджується із вивільненням хлору в газову фазу в процесі відновлення оксиду рутенію, як показано в [307].

Таким чином, основна відмінність між процесами відновлення зразка $RuO_2(110)/Ru(0001)$ за допомогою CO та HCl полягає відповідно в ізотропному та анізотропному характерах латерального розширення отворів в плівці RuO_2.

VII.3.3. Наноструктурована система $RuO_2(110)/Ru(0001)$ – заключні положення

Вищенаведені експериментальні результати (перш за все СТМ) яскраво засвідчують факт спонтанної наноструктуризації в процесі окиснення початково неструктурованої атомарно гладенької поверхні Ru(0001). В даному випадку, цікавою є аналогія із ростом плівки Bi на Ge(111), що було досліджено у розділі IV. А саме, якщо розглядати окиснення як процес росту плівки $RuO_2(110)$ в якому споживається матеріал підкладинки, то в міру зростання ступіню покриття обидві системи проходять аналогічну послідовність: атомарно гладенька підкладинка - наноструктурована плівка - атомарно гладенька плівка. Очевидно, що повернення до атомарно гладенької поверхні, вже після того як зразок було певною мірою “розрихлено”, є нетривіальним, адже як правило, шорсткість поверхні в процесі росту плівки тільки збільшується, в той час як атомарно гладенькою плівка є, як правило, на самому першому етапі. Напевно, що в обох випадках маємо справу із мінімізацією поверхневої енергії, зокрема на поверхнях Bi(001) та $RuO_2(110)$ у порівняннями із фасетками іншої орієнтації. Це робить існування нанокристалів, що природньо обмежені великою кількістю різноманітних фасеток, невигідним у порівнняні із атомарно гладенькою поверхнею на певному етапі росту плівки. Так само, як вже зазначалось у розділі IV, підтвердження цієї досить логічної та природньої гіпотези мусить бути досягнуто шляхом розрахунків повної енергії цих систем із перших принципів, що враховувало б також і об’ємні енергії відповідних фаз та поверхневі енергії інтерфейсів із підкладинками [308].

Для системи $RuO_2(110)/Ru(0001)$ в даному підрозділі було встановлено також і реверсивність процесу наноструктуризації внаслідок окиснення. А саме, вже після того, як досягнуто стану атомарно гладенької плівки, можна повернутись до її наноструктурованого стану (в даному випадку до наноперфорованого стану)

шляхом реверсу окиснення, тобто ініціюючи процес відновлення оксиду. Таким чином одержано можливість керування параметрами наноструктури шляхом підбору умов протікання відповідної хімічної реакції. Одержана наноструктурована плівка RuO_2 є вельми перспективною тим, що фактично може бути наноперфорованою, а отже, є можливим її використання у якості нанотемплати для селективної адсорбції певних молекул або кластерів всередині отворів. При цьому, використана у нинішній роботі процедура наноструктуризації є суттєво простішою за альтернативну методику в рідких розчинах [309].

Надзвичайно цікавою є також і специфіка процесів окиснення та відновлення, в разі, коли вони починаються не на атомарно гладенькій а на вже наноструктурованій поверхні. Такі зразки характеризуються великою кількістю атомних площин, орієнтація яких відповідає поверхні із мінімальною енергією та які виходять у вакуум своїми торцями. Таким чином утворюються фасетки, що не відповідають номінальній орієнтації зразка і саме на них в першу чергу відбувається реакція із O_2 у випадку наноструктурованого Ru(0001) та CO або HCl у випадку RuO_2(110), тобто наявна наностурктуризація фактично пришвидшує відповідні хімічні реакції.

Висновки до розділу VII

1. 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 присутності Au. Знайдено нову нанорозмірну реконструкцію поверхні Au(111), що виникає в плівковій системі Au/Ru(0001) внаслідок механічних напружень.

2. Встановлено мезо- та мікроскопічну картину згоряння наноструктурованого шару BN на підкладці Ru(0001) в молекулярному кисні при підвищених температурах та зафіксовано захисний ефект субмоношарових плівок золота на термічну стійкість BN/Ru(0001) у агресивних середовищах, що може бути використано для створення ефективних нанорозмірних каталізаторів.

3. Одержано мікроскопічну картину росту плівки RuO_2 внаслідок окиснення атомарно гладенької підкладки Ru(0001) у молекулярному кисні при підвищенних температурах та ідентифіковано режими, що приводять до спонтанної наноструктуризації RuO_2 (зокрема до наноперфорованої плівки оксиду). Визначено параметри наноструктуризації таких плівок та їхні зміни внаслідок взаємодії з парами CO та HCl.

Завершальне обговорення та висновки

В розділах III-VII було представлено результати досліджень такого явища як спонтанна (самочинна, самоорганізаційна) наноструктуризація поверхні. Коротко його можна визначити як появу нанорозмірних неоднорідностей на початково атомарно гладенькій поверхні, в разі якщо зразок перебуває у певних правильно підібраних (індивідуально для кожної поверхні) фізико-хімічних умовах. Виходячи з наведених у розділах III-VII описів експериментів, можна зробити висновок, що явище спонтанної поверхневої наноструктуризації є вельми широким феноменом. В той же час, існує не менш широкий клас методик, які дозволяють одержати наноструктутрований стан поверхні, проте не є спонтанною наноструктуризацією, натомість об'єднуються терміном нано-літографія. Складова частина останнього – "літографія" асоціюється перш за все із оптичною літографією, що є ключовим процесом у виготовленні мікроелектронних схем. Використовуючи електромагнітне випромінювання видимого діапазону та пропускаючи його через маску та фокусуючу систему лінз, створюється неоднорідне освітлення планарного субстрату із мінімальним розміром плями порядку десятих долей мікрометра. Природньо, що такий розмір був нав'язаний дифракційним обмеженням, яке притамано усім без винятку оптичним системам. Це прив'язувало роздільну здатність (норму) літографічного процесу до довжини хвилі експонуючого світла. Неоднорідне освітлення субстрату конвертувалося у хімічні та геометричні мікронеоднорідності напівпровідникової підкладинки в результаті низки подальших хімічних процесів як у самій підкладинці так і в шарі фоторезисту поверх останньої. У своїй сукупності, створені мікронеоднорідності являли собою транзистори, опори, конденсатори, провідники та інші базові елементи завершеного функціонального блоку – інтегральної мікросхеми. Таким чином, розвиток оптичної літографії уможливив розвиток мікроелектроніки, завдяки чому людство збагатилося на масивні паралельні обчислення, персональні компьютери, глобальну

мережу інтернет, персональний мобільний телефонний зв'язок та багато чого іншого. По суті, фотолітографія видимого діапазону була першою успішною методикою "примусової" мікроструктуризації поверхні, що дозволяла паралельне створення мікроструктур довільних та наперед заданих геометрії та хімічного складу на макроскопічних площах поверхні кремнієвої підкладинки. Нещодавній огляд сучасного стану оптичної літографії можна знайти в [310].

Подальший розвиток фотолітографії в напрямку зменшення характерної норми технологічного процесу був продиктований так званим "законом Мура" (який насправді є не законом, а узагальнюючим спостереженням економіко-технологічного розвитку галузі), що прогнозував подвоєння кількості транзисторів у виготовленій мікросхемі кожні два роки. Оскільки типові розміри мікросхем залишаються здебільшого незмінними, постала необхідність зменшення розмірів транзисторів до глибоко субмікронних. Враховуючи вищезазначене дифракційне обмеження оптичних систем, це тягнуло за собою зменшення довжини хвилі експонуючого електромагнітного випромінювання, зокрема його перехід в ультрафіолетову область, та подальшу еволюцію до впровадження нанометрових норм при використанні X-випромінювання в якості експонуючого, див. огляд [311]. Таким чином, фотолітографія плавно б еволюціонувала до режиму нанолітографії, іншими словами до створення відповідних методик "примусової" наноструктуризації поверхні. Основна проблема даного еволюційного розвитку полягає у надзвичайно великій русурсозатратності. Так, при переході від стандартного видимого діапазону (довжина хвилі 436 нм) до так званого екстремального ультрафіолету (EUV – extreme ultraviolet, 13.5 нм) [312] вартість обладнання зростає від ~ \$ 10^6 до ~ \$ 10^8, та вимагає заміни лінзових оптичних систем та газорозрядних ламп або лазерів на виключно дзеркальні оптичні системи та джерела світла із високотемпературною плазмою, або навіть на синхротронні джерела електромагнітного випромінювання (в останньому випадку капіталовкладення сягають ~ \$ 10^{10}). На даний час, такі системи вже досягли роздільної здатності в діапазоні від 10 нм до 20 нм та продуктивності порядку ~

100 см^2/год, що дійсно можна розглядати як процес “примусової” наноструктуризації макроскопічних ділянок поверхні на рівні десятків нм, причому на такому рівні досконалості, який дозволяє застосовувати таку технологію у промисловому масштабі (наразі у електронній промисловості при виготовленні надсучасних інтегральних схем). Цей розвиток є еволюційним, оскільки вже EUV-діапазон можна віднести до так званого “м’якого X-випромінювання”. Можна спрогнозувати, що в майбутньому, перехід до X-променів та забезпечення норми літографічного процесу на рівні одиниць нанометрів буде успішно завершено, проте вже зараз очевидно, що ресурсомісткість таких процесів буде величезною (значно вищою ніж у випадку екстремального ультрафіолету). Тому не дивно, що активно ведеться пошук альтернативних методів наноструктуризації поверхні в істинно нанометровому діапазоні.

Фізична електроніка мае велике значення для альтернативних методів нанолітографії, перш за все через відносну легкість фокусування електронних пучків на площі порядку нм^2. Так, довжина хвилі де-Бройля електрона з енергією 100 кеВ складає порядку 0.2 нм, що довзоляє за допомогою електронних лінз фокусувати пучок аж до розмірів порядку атомних. В електронно-променевій літографії відпадає необхідність у застосуванні масок, оскільки необхідний візерунок експонування досягається шляхом послідовного опромінення усіх необхідних ділянок поверхні резисту гостро зфокусованим пучком. Практична роздільна здатність на серійному обладнанні вже зараз досягла відмітки 10 нм при капітальних затратах порядку \$ 10^5, тобто в даному разі можна вести мову про один з найбільш доступних методів “примусової” наноструктуризації поверхні [313]. Результати поточних досліджень в цій галузі дозволяють сподіватися і на практичну роздільну здатність на рівні одиниць нм в недалекому майбутньому [314]. Суттєвим недоліком електронно-променевої літографії є низька продуктивність (на рівні 1 мм^2/год), що є наслідком послідовної (а не паралельної, як у випадку з електромагнітним випромінюванням) експозиції усіх точок, що складають візерунок. Це не є задовільним у сучасному виробництві інтегральних схем, або в

тих випадках де є необхідним масове серійне виробництво. В той же час, ця літографія є дуже зручною при необхідності виготовлення певних одиночних наноструктурованих зразків, наприклад в наукових дослідженнях або при дрібносерійному виготовленні масок для EUV-фотолітографії.

Логічним продовженням електронно-променевої літографії є літографія в сканувальному тунельному мікроскопі. В даному випадку локальність експонування електронами досягається не за рахунок фокусування електронно-оптичною системою, а просто внаслідок надзвичайної близькості точкового (в ідеалі одноатомного) джерела електронів (а в загальному випадку – електричного струму) до експонованої поверхні. Існує дуже велика кількість варіацій літографічного процесу за допомогою СТМ, в тому числі і безрезистних, які базуються на різноманітних локальних ефектах в приповерхневому шарі підкладинки внаслідок протікання електричного струму (плавлення, зміна кристалічної структури або хімічного складу, десорбція, осадження молекул або атомів із зовнішнього середовища або з поверхні зонду, тощо). Також під терміном “СТМ-літографія” часто розуміють створення візерунків бажаної форми з окремих атомів адсорбованих на атомарно гладеньких підкладинках шляхом прив’язки їхнього переміщення до траекторії вістря. По суті це не є літографією, а натомість маніпуляцією атомарною структурою поверхні. Таким чином, можна стверджувати, що СТМ методика це єдиний спосіб примусової наноструктуризації поверхні з істинно атомною (суб-нанометровою) роздільною здатністю. В той же час, наднизька продуктивність цього класу процесів (на рівні 0.1 мкм^2/год) не дозволяє розглядати їх як засіб наноструктуризації макроскопічних зразків.

СТМ належить до класу методик сканувальної зондової мікросокпії, до якого також можна віднести і атомно-силову мікроскопію (АСМ) з усіма її різновидами. Відповідно існує цілий клас методик зондової літографії, огляд яких можна знайти в [315]. Аналогічно до електронно-променевої літографії, усі вони є методиками послідовної експозиції. В найпростішому випадку, АСМ в контактному режимі забезпечує механічний тиск на поверхню за допомогою дуже гострого зонду (радіус

заокруглення вершини порядку 10 нм), що дозволяє наносити подряпини відповідної ширини і формувати із них потрібний візерунок. Окрім цього, широко розповсюдженим є метод “чорнильного пензля”, коли на поверхню зонда безперервно постачаються рідкі молекулярні “чорнила”, вкриваючи його суцільною плівкою, в т.ч. і на вершині. Під час контакту останньої із поверхнею зразка починається перетікання чорнил із зонда на зразок, матеріал якого має забезпечувати хорошу адгезію для молекулярної плівки. По суті, це є нічим іншим як малюванням пензлем масштабу десятків нм, тобто “реінкарнацією” методу письма позаминулого сторіччя в глибоко субмікрометровому діапазоні.

Спроба поєднати високу роздільну здатність та відносну дешевизну контактної АСМ літографії із паралелизмом експозиції призвело по суті до “нано-реінкарнації” загальновідомої чорнильної печатки. Ця ідея дуже проста: якщо вістря АСМ переносить молекулярні чорнила лише в точці контакту із субстратом, то продуктивність такого технологічного процесу порядку 1 мкм^2/год є надзвичайно низькою, але якщо одночасно переносити чорнила в усіх точках заданого візерунка, тобто так, як це зазвичай робиться при проставлянні чорнильних печаток на звичайному папері, то теоретично можно одержати як завгодно високу продуктивність. Для цього створюється (як правило методом електронно-променевої літографії) спеціальна нанопечатка макроскопічної площі яка несе візерунок із роздільною здатністю до десятків нм. При її змочуванні молекулярними чорнилами та подальшому контакті із цільовим субстратом відбувається трансфер чорнил у місцях контакту субстрату із виступаючими точками візерунка нанопечатки. Останню можна використовувати і взагалі без будь-яких чорнил, структуруючи достатньо м’який субстрат просто шляхом механічного тиску або ж комбінуючи тиск із локальним нагріванням (для цього нанопечатка спеціально розігрівається). Клас процесів, де наноструктуризація поверхні досягається при механічному контакті із наперед наноструктурованою формою багаторазового використання, дістав назву наноімпринтної літографії і характеризується практичною продуктивністю на рівні 1 см^2/год та капітальними затратами на рівні

$ 10^6 [316].

Зважаючи на все вищенаведене, можна зробити висновок про відсутність на даний час практично прийнятних методик “примусової” наноструктуризації 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 самочинної (фактично – термодинамічно керованої) наноструктуризації в руслі стратегії зниження ресурсозатратності. Зокрема, такий підхід є 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. Саме цю нішу якраз і займають досліджені в нинішній дисертаційній роботі численні процеси спонтанної наноструктуризації. Представляючи неабиякий академічний інтерес вони водночас можуть стати вельми цінним практичним доповненням до арсеналу літографічних методик, в певних випадках спрощуючи, пришвидшуючи та здешевлюючи досягнення заданих властивостей поверхонь через формування наноструктур на них.

Загальні висновки до дисертаційної роботи

1. Зроблено вагомий внесок у розвиток арсеналу методів фізичної електроніки для дослідження наноструктурованих поверхонь – розроблено надзвичайно доступну у виготовленні систему нанопозиціювання для сканувальних зондових мікроскопів та сформульовано універсальний вираз для тунельного струму між зондом та зразком сканувольного тунельного мікроскопа, що включає як пружне так і непружне тунелювання.

2. Експериментально реалізовано 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(8×8) на Si(001), модель прямолінійних послідовностей комірок 2×2 або c(2×4) для лінійних міждоменних границь на Ge(111)-c(2×8), а також модель групових вакансій рест- та ад-атомів для симетричних та несиметричних кутових ям на Ge(111)-c(2×8).

3. В процесах росту та термічної експозиції плівки Bi на Ge(111)-c(2×8) класифіковано режим росту плівки (Вольмера-Вебера із подальшим згладжуванням до атомарно-гладенької поверхні, що в певному сенсі можна назвати інвертованим режимом Вольмера-Вебера), реалізовано режими спонтанної 2D (в 1-му адсорбованому шарі) та 3D (від 2-го до 6-го атомних шарів) наноструктуризації, а також мікроструктуризації (після термічної експозиції 450 ºК), утворення атомарно гладенької поверхні (в 1-му та 15-му адсорбованих шарах), вбудовування атомів Bi у вузли реконструйованої кристалічної гратки підкладинки (на місця, що зазвичай заповнені т.зв. адатомами Ge, після термічної експозиції 450 ºК) та визначено характер розподілу локальної густини електронних станів для окремих атомів вбудованих у підкладинку або адсорбованій на ній, 2D нано-острівців (напівпровідниковий) та суцільної плівки вісмутового адсорбату (металічний).

4. Реалізовано спонтанно наноструктуровані шари графену на поверхнях напівпровідників Ge(111) та 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), а також запропоновано детальну атомарну модель надструктури 5,5√3×5,5√3–R30º інтерфейсу графен-Ge(111) з реконструйованим станом германієвої підкладинки без дального порядку під шаром графену із рухливістю атомів Ge в реальному часі при 300 ºК, що призводить до відповідних змін локальної поверхневої електронної структури.

5. Реалізовано спонтанно наноструктуровані (у вигляді надгратки вертикального вигину) 2D суміші $(BN)_xC_y$ 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 встановленно ефект зняття наноструктуризації при повному перемішувані 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 наночасток Au та Pd із 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. Додатково, 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 4.6 × 4.6 нм.

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

Список використаних джерел

[1] F. Haguenau, P. W. Hawkes, J. L. Hutchison et al, Microsc. Microanalys. 9, 96 (2003).

[2] N. Tanaka, Sci. Technol. Adv. Mater. 9, 014111 (2008).

[3] N. Alem, R. Erni, C. Kisielowski et al, Phys. Rev. B 80, 155425 (2009).

[4] Z. Y. Li, N. P. Young, M. Di Vece et al, Nature 451, 46 (2007).

[5] O. L. Krivanek, N. Dellby, M. F. Murfitt et al, Ultramicroscopy 110, 935 (2010).

[6] D. A. Muller, L. Fitting Kourkoutis, M. Murfitt et al, Science 319, 1073 (2008).

[7] R. F. Egerton, P. Li, M. Malac, Micron 35, 399 (2004).

[8] L. A. Giannuzzi, F. A. Stevie, Micron 30, 197 (1999).

[9] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et al, Phys. Rev. Lett. 49, 57 (1982).

[10] G. Binnig, H. Rohrer, Rev. Mod. Phys. 59, 615 (1987).

[11] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et al, Appl. Phys. Lett. 40, 178 (1982).

[12] G. Binnig, D.P.E. Smith, Rev. Sci. Instrum. 57, 1688 (1986).

[13] I. V. Lyubinetsky, P. V. Melnik, N. G. Nakhodkin et al, Vacuum 46, 219 (1995).

[14] C. J. Chen, Appl. Phys. Lett. 60, 132 (1992).

[15] G. K. Binnig, H. E. Hoenig, Z. Phys. B 32, 23 (1978).

[16] R. J. Hamers, Annu. Rev. Phys. Chem. 40, 531 (1989).

[17] R. M. Feenstra, Surf. Sci. 299, 965 (1994).

[18] N. D. Lang, Phys. Rev. B 34, 5947(R) (1986).

[19] A. D. Gottlieb, L. Wesoloski, Nanotechnology 17, R57 (2006).

[20] E. S. Kryachko, E. Yu. Remeta, Ukr. J. Phys. 9, 38 (2014).

[21] H. J. W. Zandvliet, A. van Houselt, Annu. Rev. Anal. Chem. 2, 37 (2009).

[22] Y. Wang, E. Kioupakis, X. Lu et al, Nature Mater. 7, 38 (2008).

[23] B. N. J. Persson, A. Barato, Phys. Rev. Lett. 59, 339 (1987).

[24] M.A. Gata, P.R. Antoniewicz, Phys. Rev. B 60, 8999 (1999).

[25] N. Lorente, M. Persson, Phys. Rev. Lett. 85, 2997 (2000).

[26] J. A. Kubby, J. J. Boland, Surf. Sci. Rep. 26, 61 (2004).

[27] G. P. Srivastava, Rep. Prog. Phys. 60, 561 (1997).

[28] C. B. Duke, Chem. Rev. 96, 1237 (1996).

[29] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et al, Phys. Rev. Lett. 50, 120 (1983).

[30] E. G. McRae, Phys. Rev. B 28, 2305 (1983).

[31] H. Neddermeyer, Rep. Prog. Phys. 59, 701 (1996).

[32] F. Hanke, J. Bjork, Phys. Rev. B 87, 235422 (2013).

[33] M. Dendzik, M.Bianchi, M. Michiardi et al, Phys. Rev. B 94, 201401 (2016).

[34] S. Narasimhan, D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. 59, 64 (1992).

[35] K.Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi et al, Surf. Sci. 164, 367 (1985).

[36] S. Yu. Bulavenko, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin et al, Surf. Sci. 600, 1185 (2006).

[37] M. Yoon, X. F. Lin, I. Chizhov et al, Phys. Rev. B 64, 085321 (2001).

[38] K.Takayanagi,Y. Tanishiro, M. Takahashi et al, J. Vac. Sci. Technol. A 3, 1502 (1985).

[39] I. Stich, M. C. Payne, R. D. King-Smith et al, Phys. Rev. Lett. 68, 1351 (1992).

[40] H. J. W. Zandwliet, Rev. Mod. Phys. 72, 593 (2000).

[41] R. M. Tromp, R. J. Hamers, J. E. Demuth, Phys. Rev. Lett. 55, 1303 (1985).

[42] T. Mitsui, K. Takayanagi, Phys. Rev. B 62, R16251 (2000).

[43] W. K. Liu, S. M. Mokler, N. Ohtani et al, Surf. Sci. 264, 301 (1992).

[44] Md. Z. Hossain, H. S. Kato, M. Kawai, Phys. Rev. B 73, 235347 (2006).

[45] A. Goryachko, P. V. Melnik, N. G. Nakhodkin et al, Surf. Sci. 497, 47 (2002).

[46] V. A. Ukraintsev, J. T. Yates, Surf. Sci. 346, 31 (1996).

[47] J.-Y. Koo, J.-Y. Yi, C. Hwang et al, Phys. Rev. B 52, 17269 (1995).

[48] F. K. Men, A. R. Smith, K.-J. Chao et al, Phys. Rev. B 52, R8650 (1995).

[49] K. Hata, T. Kimura, S. Ozawa et al, J. Vac. Sci. Technol. A 18, 1933 (2000).

[50] P. W. Murray, R. Lindsay, F. M. Leibsle et al, Phys. Rev. B 54, 13468 (1996).

[51] B. Z. Liu, M.V. Katkov, J. Nogami, Surf. Sci. 453, 137 (2000).

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

[53] L. V. Arapkina, V. A. Yuryev et al, Nanosc. Res. Lett. 6, 218 (2011).

[54] T. Afanasieva, J. Phys.: Condens. Mat. 28, 313001 (2016).

[55] R. S. Becker, B. S. Swartzentruber, J. S. Vickers et al, Phys. Rev. B 39, 1633 (1989).

[56] E. S. Hirschorn, D. S. Lin, F. M. Leibsle et al, Phys. Rev. B 44, 1403 (1991).

[57] R. D. Meade, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 40, 3905 (1989).

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

[59] N. Takeuchi, A. Selloni, E.Tosatti, Phys. Rev. Lett. 69, 648 (1992).

[60] D. Drakova, G. Doyen, Prog. Surf. Sci. 46 (251) 1994.

[61] G. Lee, H. Mai, I. Chizhov et al, Surf. Sci. 463, 55 (2000).

[62] G. Lee, H. Mai, I. Chizhov et al, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 1006 (1998).

[63] T. S. Kuan, P. E. Batson, R. M. Feenstra et al, IBM J. Res. Develop. 36,183 (1992).

[64] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, Phys. Rev. B 34, 1034 (1986).

[65] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, G. S. Higashi et al, Phys. Rev. Lett. 57, 1020 (1986).

[66] D. J. Chadi, C. Chiang, Phys. Rev. B 23, 1843 (1981).

[67] R. J. Phaneuf, M. B. Webb, Surf. Sci. 164, 167 (1985).

[68] P. Molinas-Mata, J. Zegenhagen, Sol. St. Comm. 84, 393 (1992).

[69] P. Molinas-Mata, J. Zegenhagen, A. Hopner et al, J. Phys.: Condens. Matter 5, 4687 (1993).

[70] T. M. Jung, R. J. Phaneuf, E. D. Williams, Surf. Sci. 254, 235 (1991).

[71] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbucken, Rep. Prog. Phys. 47, 399 (1984).

[72] C. Ratsch, J. A. Venables, J. Vac. Sci. Technol. A 21, S96 (2003).

[73] D. M. Mattox, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 1105 (1989).

[74] N. Combe, P. Jensen, Phys. Rev. B 57, 15553 (1998).

[75] J. A. Venables, Surf. Sci. 299-300, 798 (1994).

[76] J. A. Thornton, D. W. Hoffman, Thin Solid Films 171, 5 (1989)

[77] E. Bauer, H. Poppa, Thin Solid Films 12, 167 (1972).

[78] T. Lee, J. Liu, N.-P. Chen et al, J. Nanopart. Res. 2, 345 (2000).

[79] Y. Liu and R. E. Allen, Phys. Rev. B 52, 1566 (1995).

[80] T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda et al, Phys. Rev. B 75, 035422 (2007).

[81] Ph. Hofmann, Prog. Surf. Sci. 81, 191 (2006).

[82] J. W. Wells, K. Handrup, J. F. Kallehauge et al, J. Appl. Phys. 104, 053717 (2008).

[83] Yu. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. E. Gayone et al, Phys. Rev. Lett. 93, 046403 (2004).

[84] Yu. M. Koroteev, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov et al, Phys. Rev. B 77, 045428 (2008).

[85] I. Gierz, T. Suzuki, E. Frantzeskakis et al, Phys. Rev. Lett. 103, 046803 (2009).

[86] K. Miki, D. R. Bowhler, J. H. G. Owen et al, Phys. Rev. B 59, 14868 (1999).

[87] M. Naitoh, M. Takei, S. Nishigaki et al, Surf. Sci. 482, 1440 (2001).

[88] S. Yu. Bulavenko, I. P. Koval, S. P. Kulyk et al, Ukr. J. Phys. 49, 672 (2004).

[89] R. H. Miwa, J. M. MacLeod, A. B. McLean et al, Nanotechnology 16, 2427(2005).

[90] J. H. G. Owen, D. R. Bowler, K. Miki, Surf. Sci. 596, 163 (2005).

[91] J. H. G. Owen, K. Miki, H. Koh et al, Phys. Rev. Lett. 88, 226104 (2002).

[92] J. H. G. Owen, K. Miki, D. R. Bowler, Surf. Sci. 527, L177 (2003).

[93] W. Orellana, R. H. Miwa, Appl. Phys. Lett. 89, 093105 (2006).

[94] J. H. G. Owen, K. Miki, D. R. Bowler, J. Mater. Sci. 41, 4568 (2006).

[95] G. Jnawali, H. Hattab, F.-J. Meyer zu Heringdorf et al, Phys. Rev. B 76, 035337 (2007).

[96] C. Bobisch, A. Bannani, M. Matena et al, Nanotechnology 18, 055606 (2007).

[97] G. Jnawali, H. Hattab, C. A. Bobisch et al, Phys. Rev. B 78, 035321 (2008).

[98] S. Yu. Bulavenko, M. I. Fedorchenko, P. V. Melnik et al, Surf. Sci. 454, 213 (2000).

[99] T. Nagao, J. T. Sadowski, M. Saito et al, Phys. Rev. Lett. 93, 105501 (2004).

[100] J. T. Sadowski, T. Nagao, S. Yaginuma et al, J. Appl. Phys. 99, 014904 (2006).

[101] Y. Oh, J. Seo, H. Suh et al, Surf. Sci. 602, 3352 (2008).

[102] R. Shioda, A. Kawazu, A. A. Baski et al, Phys. Rev. B 48, 4895 (1993).

[103] R. H. Miwa, T. M. Schmidt, G. P. Srivastava, J. Phys.: Condens. Matter 15, 2441 (2003).

[104] M. Saito, T. Ohno, T. Miyazaki, Appl. Surf. Sci. 237, 80 (2004).

[105] P. J. Kowalczyk, O. Mahapatra, D. N. McCarthy et al., Surf. Sci. 605, 659 (2011).

[106] S. Yaginuma, T. Nagao, J.T. Sadowski, Surf. Sci. 547, L877 (2003).

[107] S. Cheng, K. Kunc, Phys. Rev. B 56, 10283 (1997).

[108] K. J. Wan, W. K. Ford, G. J. Lapeyre et al., Phys. Rev. B 44, 6500 (1991).

[109] M. Kuzmin, P. Laukkanen, R. E. Perala et al., J. El. Spec. Rel. Phen. 159, 24 (2007).

[110] Y. Ohtsubo, S. Hatta, M. Iwata et al., J. Phys.: Condens. Matter. 21, 405001 (2009).

[111] S. Hatta, T. Aruga, Y. Ohtsubo et al., Phys. Rev. B 80, 113309 (2009).

[112] Y. Ohtsubo, S. Hatta, K. Yaji et al., Phys. Rev. B 82, 201307 (2010).

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

[114] R. W. Olesinski, G. J. Abbaschian, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 7, 535, (1986).

[115] R. Mas-Balleste, C. Gomez-Navarro, J.Gomez-Herrero et al, Nanoscale 3, 20 (2011).

[116] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov et al, Science 306, 666 (2004).

[117] P.R. Wallace, Phys. Rev. 71, 622 (1947).

[118] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin et al, PNAS 102, 10451 (2005).

[119] Z. Lin, A. McCreary, N. Briggs, 2D Mater. 3, 042001 (2016).

[120] C. Oshima, A. Nagashima, J. Phys.: Condens. Matter 9, 1 (1997).

[121] A. W. Robertson, J. H. Warner, Nanoscale 5, 4079 (2013).

[122] M. Wilson, Physics Today, January, 21 (2006).

[123] A.K. Geim, K.S. Novoselov, Nature Mater. 6, 183 (2007).

[124] K. S. Novoselov, S. V. Morozov, T. M. G. Mohinddin et al, Phys. Stat. Sol. (b) 244, 4106 (2007).

[125] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres et al, Rev. Mod. Phys. 81, 109 (2009).

[126] G. Fiori, F. Bonaccorso, G. Iannaccone et al, Nature Nanotech. 9, 1 (2014).

[127] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson et al, Science 320, 356 (2008).

[128] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao et al, Nature Nanotech. 3, 206 (2008).

[129] V. Huc, N. Bendiab, N. Rosman et al, Nanotechnology 19, 455601 (2008).

[130] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko et al, Science 320, 1308 (2008).

[131] M. Ishigami, J. H. Chen, W. G. Cullen et al, Nano Lett. 7, 1643 (2007).

[132] E. Stolyarova, D. Stolyarov, L. Liu et al, J. Phys. Chem. C 112, 6681 (2008).

[133] S. Akcoltekin, M. El. Kharrazi, B. Kohler et al, Nanotechnology 20, 155601 (2009).

[134] A. Banerjee, H. Grebel, Nanotechnology 19, 365303 (2008).

[135] J. Wintterlin, M.-L. Bocquet, Surf. Sci. 603, 1841 (2009).

[136] R. G. Musket, W. McLean, C. A. Colmenares et al, Applications Surf. Sci. 10, 143 (1982).

[137] C.-M. Seah, S.-P. Chai, A. R. Mohamed, Carbon 70, 1 (2014).

[138] G. Odahara, S. Otani, C. Oshima et al, Surf. Sci. 605, 1095 (2011).

[139] Y. Gamo, A. Nagashima, M. Wakabayashi et al, Surf. Sci. 374, 61 (1997).

[140] Z.-P. Hu, D.F. Ogletree, M. A. Van Hove et al, Surf. Sci. 180, 433 (1987).

[141] M. Gao, Y. Pan, L. Huang et al, Appl. Phys. Lett. 98, 033101 (2011).

[142] Z. Liang, H. Khosravian, A. Uhl et al, Surf. Sci. 606, 1643 (2012).

[143] B. Wang, M.-L. Bocquet, S. Marchini et al, Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 3530 (2008).

[144] S. Marchini, S. Günther, and J. Wintterlin, Phys. Rev. B 76, 075429 (2007).

[145] B. Borca, S. Barja, M. Garnica et al, Semicond. Sci. Technol. 25, 034001 (2010).

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

[147] G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, G. Brocks et al, Phys. Rev. Lett. 101, 026803 (2008).

[148] G. Teeter, J. L. Erskine, Surf. Rev. Lett. 06, 813 (1999).

[149] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto et al, Appl. Phys. Lett. 91, 063124 (2007).

[150] J. Hass, R. Feng, T. Li et al, Appl. Phys. Lett. 89, 143106 (2006).

[151] U. Starke, C. Riedl, J. Phys.: Condens. Matter 21, 134016 (2009).

[152] A. Charrier, A. Coati, T. Argunova et al, J. Appl. Phys. 92, 2479 (2002).

[153] M. Willander, M. Friesel, Q.-U. Wahab et al, J. Mater. Sci.: Materials in Electronics 17, 1 (2006).

[154] U. Starke, J. Schardt, M. Franke, Appl. Phys. A 65, 587 (1997).

[155] U. Starke, J. Bernhardt, J. Schardt et al, Surf. Rev. Lett. 06, 1129 (1999).

[156] L. Li, Y. Hasegawa, T. Sakurai, J. Vac. Sci. Technol. B 15, 1307 (1997).

[157] X. N. Xie, H. Q. Wang, A. T. S. Wee, Surf. Sci. 478, 57 (2001).

[158] F. Amy, P. Soukiassian, C. Brylinski, Appl. Phys. Lett. 85, 926 (2004).

[159] C. Berger, Z. Song, T. Li, J. Phys. Chem. B 108, 19912 (2004).

[160] A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen, A. V. Tooren, Surf. Sci. 48, 463 (1975).

[161] T. Tsukamoto, M. Hirai, M. Kusaka et al, Appl. Surf. Sci. 113, 467 (1997).

[162] T. Tsukamoto, M. Hiraia, M . Kusaka et al, Surf. Sci. 371, 316 (1997).

[163] F. Owman, P. Martensson, J. Vac. Sci. Technol. B 14, 933 (1996).

[164] P. Marrtensson, F. Owman, L. I. Johansson, Phys. Stat. Sol. (b) 202, 501 (1997).

[165] A. Mattausch, O. Pankratov, Phys. Rev. Lett. 99, 076802 (2007).

[166] C. S. Chang, N. J. Zheng, I. S. T. Tsong et al, J. Vac. Sci. Technol. B 9, 681 (1991).

[167] W. Chen, K. P. Loh, H. Xu et al, Langmuir 20, 10779 (2004).

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

[169] V. W. Brar, Y. Zhang, Y. Yayon et al, Appl. Phys. Lett. 91, 122102 (2007).

[170] P. Mallet, F. Varchon, C. Naud et al, Phys. Rev. B 76, 041403(R) (2007).

[171] F. Durand, J. C. Duby, J. Phase Equilib. 20, 61 (1999).

[172] L. Simon, M. Stoffel, P. Sonnet et al, Phys. Rev. B 64, 035306 (2001).

[173] J. Koepke, J. D. Wood, C. M. Horvath et al, Appl. Phys. Lett. 107, 071603 (2015).

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

[175] G. Wang, M. Zhang, Y. Zhu et al, Nature Sci. Rep. 3, 2465 (20013).

[176] H. E. Elsayed-Ali, X. Zeng, Surf. Sci. 538, 23 (2003).

[177] M. Cote, P. D. Haynes, C. Molteni, J. Phys.: Condens. Matter 14, 9997 (2002).

[178] L. Ci, L. Song, C. Jin et al, Nature Mater. 9, 430 (2010).

[179] Z. Liu, L. Ma, G. Shi et al, Nature Nanotech. 8, 199 (2013).

[180] W. Auwarter, M. Muntwiler, J. Osterwalder et al, Surf. Sci. 545, L735 (2003).

[181] G. B. Grad, P. Blaha, K. Schwarz et al, Phys. Rev. B 68, 085404 (2003).

[182] A.B. Preobrajenski, A.S. Vinogradov, N. Martensson, Surf. Sci. 582, 21 (2005).

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

[184] R. Laskowski, P. Blaha, Phys. Rev. B 81, 075418 (2010).

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

[186] M. T. Paffett, R. J. Simonson, P. Papain et al, Surf. Sci. 232, 286 (1990).

[187] A. Kumar, K. Banerjee, P. Liljeroth, Nanotechnology 28, 082001 (2017).

[188] D. Wang, H. Wu, L. Chen et al, J. Phys.: Condens. Matter 18, 6357 (2006).

[189] J. H. Byun, J. R. Ahn, W. H. Choi et al, Phys. Rev. B 78, 205314 (2008).

[190] A. J. Weymouth, G. J. A. Edge, A. B. McLean et al, Phys. Rev. B 84, 165308 (2011).

[191] H. N. Waltenburg, J. T. Jates, Chem. Rev. 95, 1589 (1995).

[192] Y. Lei, S. Yang, M. Wu at al, Chem. Soc. Rev. 40, 1247 (2011).

[193] M. Batzill, Surf. Sci. Rep. 67, 83 (2012).

[194] A. T. N'Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman et al, Phys. Rev. Lett. 97, 215501 (2006).

[195] J. Coraux, A. T. N'Diaye, M. Engler et al, New J. Phys. 11, 023006 (2009).

[196] J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse et al, Nano Lett. 8, 565 (2008).

[197] A. T. N'Diaye, J. Coraux, T. N. Plasa et al, New J. Phys. 10, 043033 (2008).

[198] W. Chen, A. T. S. Wee, J. Phys. D: Appl. Phys. 40, 6287 (2007).

[199] F. H. Farwick zum Hagen, D. M. Zimmermann, C. C. Silva et al, ACS Nano 10, 11012 (2016).

[200] D. W. Boukhalov, M. I. Katsnelson, J. Phys. Chem. C 113, 14176 (2009).

[201] B. Wang, M.-L. Bocquet, J. Phys. Chem. Lett. 2, 2341 (2011).

[202] H. Ma, M. Thomann, J. Schmidlin et al, Frontiers Phys. China 5, 387 (2010).

[203] J. G. Diaz, Y. Ding, R. Koitz et al, Theor. Chem. Accounts 132, 1350 (2013).

[204] M.-C. Daniel, D. Astruc, Chem. Rev. 104, 293 (2004).

[205] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi et al, J. Catal. 115, 301 (1989)

[206] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, Topics Catal. 47, 15 (2008).

[207] B. R. Cuenya, Thin Solid Films 518, 3127 (2010).

[208] J. I. Flege, J. Hrbek, P. Sutter, Phys. Rev. B 78, 165497 (2008).

[209] R. G. Musket, W. McLean, C. A. Colmenares et al, Applications Surf. Sci. 10, 143 (1982).

[210] C. Corriol, F. Calleja, A. Arnau et al, Chem. Phys. Lett. 405, 131 (2005).

[211] K. Meinel, H. Wolter, C. Ammer et al, J. Phys.: Condens. Matter. 9, 4611 (1997).

[212] Y. D. Kim, S. Wendt, S. Schwegmann et al, Surf. Sci. 418, 267 (1998).

[213] S. Lizzit, A. Baraldi, A. Groso et al, Phys. Rev. B 63, 205419 (2001).

[214] C. Stampfl, S. Schwegemann, H. Over et al, Phys. Rev. Lett. 77, 3371 (1996).

[215] A. Bottcher, H. Niehus, J. Chem. Phys. 110, 3186 (1999).

[216] K. Reuter, M.V. Ganduglia-Pirovano, C. Stampfl et al, Phys. Rev. B 65, 165403 (2002).

[217] Y. B. He, M. Knapp, E. Lundgren et al, J. Phys. Chem. B 109, 21825 (2005).

[218] K. Reuter, M. Scheffler, Surf. Sci. 490, 20 (2001).

[219] H. Madhavaram, H. Idriss, S. Wendt et al, J. Catal. 202, 296 (2001).

[220] H. Over, Y. D. Kim, A. P. Seitsonen et al, Science 287, 1474 (2000).

[221] J. I. Flege, P. Sutter, J. Phys.: Condens. Matter. 21, 314018 (2009).

[222] J. C. Goritzka, B. Herd, P. P. T. Krause, Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 13895 (2015).

[223] H. Over, Chem. Rev. 112, 3356 (2012).

[224] B. Herd, M. Knapp, H. Over, J. Phys. Chem. C 116, 24649 (2012).

[225] S. H. Kim, J. Wintterlin, J. Chem. Phys. 131, 064705 (2009).

[226] B. Herd, J. C. Goritzka, H. Over, J. Phys. Chem. C 117, 15148 (2013).

[227] B. Herd, H. Over, Surf. Sci. 622, 24 (2014).

[228] A. Goriachko, P. V. Melnik, R. Sydorov et al, Visn. Kyiv. Univ. Radiophys. Electron. Ser. 1/2(21/22), 33 (2014).

[229] S. Devasia, S. O. R. Moheimani, IEEE Trans. Contr. Syst. Technol. 15, 802 (2007).

[230] S. O. R. Moheimani, Rev. Sci. Instrum. 79, 071101 (2008).

[231] A. A. Tseng, A. Notargicomo, T. P. Chen, J. Vac. Sci. Technol. B 23, 877 (2005).

[232] А. М. Горячко, С. П. Кулик, О. В. Прокопенко, Скануюча Зондова Мікроскопія та Спектроскопія, ВПЦ "Київський Університет" 2013, 256 с.

[233] S. Poncé , G. Antonius, P. Boulanger et al, Comput. Mater. Sci. 83, 341 (2014).

[234] A. Togo, I. Tanaka, Scripta Materialia 108, 1 (2015).

[235] J. K. Gimzewski, B. Reihl, J. H. Coombs et al, Zeitschr. Phys. B – Condens. Matt. 72, 497 (1988).

[236] C. Zhang, L. Chen, R. Zhang et al, Jpn. J. Appl. Phys. 54, 08LA01 (2015).

[237] S. Grafstrom, J. Appl. Phys. 91, 1717 (2002).

[238] A. M. Goryachko, S. P. Kulyk, P. V. Melnik et al, Visn. Kyiv. Univ. Phys.-Math. Sci. Ser. 4, 259 (2014).

[239] A. Goriachko, S. P. Kulyk, P. V. Melnik et al, Ukr. J. Phys. 60, 148 (2015).

[240] C. Manzano, W.-H. Soe, H. Kawai et al, Phys. Rev. B 83, 201302(R) (2011).

[241] K. Kato, T. Ide, S. Miura et al, Surf. Sci. 194, L87 (1988).

[242] A. M. Goryachko, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin, Visn. Kyiv. Univ. Phys.-Math. Sci. Ser. 1, 277 (1999).

[243] A. V. Akimov, O. V. Prezhdo, Chem. Rev. 115, 5797 (2015).

[244] A. Goriachko, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin, Ukr. J. Phys. 60, 1132 (2015).

[245] R. Feidenhans'l, J. S. Pedersen, J. Bohr et al, Phys. Rev. B 38, 9715 (1988).

[246] A. J. Mayne, F. Rose, C. Bolis et al, Surf. Sci. 486, 226 (2001).

[247] I. Razado, J. He, H. Zhang et al, Phys. Rev. B 79, 205410 (2009).

[248] N. Takeuchi, A. Selloni, E. Tosatti, Surf. Sci. 307, 755 (1994).

[249] U. Kohler, O. Jusko, G. Pietsch et al, Surf. Sci. 248, 321 (1991).

[250] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, B. S. Swartzentruber, Phys. Rev. Lett. 54, 2678 (1985).

[251] A. Goriachko, A. Shchyrba, P.V. Melnik et al, Visn. Kyiv. Univ. Radiophys. Electron. Ser. 15, 59 (2011).

[252] A. Goriachko, A. Shchyrba, S. Kulyk et al, Surf. Sci. 605, 1771 (2011).
[253] A. Goriachko, A. Shchyrba, P. V. Melnik et al, Ukr. J. Phys. 59, 805 (2014).
[254] M. G. Nakhodkin and M. I. Fedorchenko, Visn. Kyiv. Univ. Ser. Fiz. Mat. 4, 236 (2010).
[255] R. M. Feenstra, S. Gaan, G. Meyer et al, Phys. Rev. B 71, 125316 (2005).
[256] G. Lee, H. Mai, I. Chizhov et al, Appl. Surf. Sci. 166, 295 (2000).
[257] R. M. Feenstra, J. Y. Lee, M. H. Kang et al, Phys. Rev. B 73, 035310 (2006).
[258] K. Murata, C. Kirkham, M. Shimomura et al, J. Phys.: Condens. Matter 29, 155001 (2017).
[259] A. D. Bartolomeo, Phys. Rep. 606, 1 (2016).
[260] Y. Wu, K. A. Jenkins, A. Valdes-Garcia et al, Nano Lett. 12, 3062 (2012).
[261] A. Goriachko, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin, Ukr. J. Phys. 61, 75 (2016).
[262] A. Goryachko, Y. Yeromenko, K.Henkel et al, Phys. Stat. Sol. (a) 201, 245 (2004).
[263] P. Hoffmann, A. Goryachko, D. Schmeisser, Mater. Sci. Eng. B 118, 270 (2005).
[264] A. Goryachko, Visn. Kyiv. Univ. Ser. Fiz. Mat. 3, 231 (2014).
[265] X. Zheng, L. Gao, Q. Yao et al, Nature Communications 7, 13204 (2016).
[266] B. Kiraly, R. M. Jacobberger, A. J. Mannix et al, Nano Lett. 15, 7414 (2015).
[267] T. T. Pham, N. D. Nam, R. Sporken et al, Thin Solid Films 639, 84 (2017).
[268] F. Yang, H. Cong, K. Yu et al, ACS Appl. Mater. Interfaces 9, 13422 (2017).
[269] C. Riedl, C. Coletti, U. Starke, J. Phys. D: Appl. Phys. 43, 374009 (2010).
[270] H. Sahin, S. Ciraci, Phys. Rev. B 84, 035452 (2011).
[271] M. M. Fadlallah, A. A. Maarouf, U. Schwingenschlögl et al, J. Phys.: Condens. Matter 29, 055301 (2017).
[272] A. Goriachko, Y. He, M. Knapp et al, Langmuir Lett. 23, 2928 (2007).
[273] A. Goriachko, H. Over, Zeitschrift Phys. Chem. 223, 157 (2009).
[274] A. Goriachko, P. V. Melnik, M. G. Nakhodkin et al, Materialwiss. Werkstofftech. 44, 129 (2013).
[275] A. Kutana, A. Goriachko, Z. Hu et al, Adv. Mater. Interf. 60, 1132 (2015).
[276] J. Lu, P. S. E. Yeo, Y. Zheng et al, J. Am. Chem. Soc. 135, 2368 (2013).

[277] D. Martoccia, T. Brugger, M. Björck et al, Surf. Sci. 604, L16 (2010).

[278] P. Pochet, B. C. McGuigan, J. Coraux et al, Applied materialstoday 9, 240 (2017).

[279] C. Hemmi, C. Bernard, H. Cun et al, Rev. Sci. Instrum. 85, 035101 (2014).

[280] Y. Pan, H. Zhang, D. Shi et al, Adv. Mater. 20, 1 (2008).

[281] P. Miró, M. Audiffred, T. Heine, Chem. Soc. Rev. 43, 6537 (2014).

[282] N. Berseneva, H.-P. Komsa, V. Vierimaa et al, J. Phys.: Condens. Matter 29, 415301 (2017).

[283] C. Bjelkevig, Z. Mi, J. Xiao et al, J. Phys.: Condens. Matter 22, 302002 (2010).

[284] S. Berner, M. Corso, R. Widmer et al, Angew. Chem. Internat. Ed. 46, 5115 (2007).

[284] A. Goriachko, Y. He, H. Over et al, J. Phys. Chem. C 112, 8147 (2008).

[285] A. Goriachko, A.A. Zakharov, H.Over et al, J. Phys. Chem. C 112, 10423 (2008).

[286] Y. He, A. Goriachko, C. Korte et al, J. Phys. Chem. C 111, 10988 (2007).

[287] P. Dudin, A. Barinov, M. Dalmiglio et al, J. El. Spec. Relat. Phenom. 166, 89 (2008).

[289] A. Goriachko, H. Over, Nanosc. Res. Lett. 11:534 (2016).

[290] A. Goriachko, H. Over, Nanosc. Res. Lett. 13:203 (2018).

[291] N. Takeuchi, C. T. Chan, K. M. Ho, Phys. Rev. B. 43, 13899 (1991).

[292] Z. Crljen, P. Lazić, D. Šokčević et al, Phys. Rev. B 68, 195411 (2003).

[293] V. Repain, J. M. Berroir, S. Rousset et al, Europhys. Lett. 47, 435 (1999).

[294] D. Chauraud, J. Durinck, M. Drouet et al, Phys. Rev. B 96, 045410 (2017).

[295] Y. Hasegawa, Ph. Avouris, Science 258, 1763 (1992).

[296] T. Giela, K. Freindl, N. Spiridis et al, Appl. Surf. Sci. 312, 91 (2014).

[297] W. L. Ling, J. C. Hamilton, K. Thurmer et al, Surf. Sci. 600, 1735 (2006).

[298] H. Dil, J. Lobo-Checa, R. Laskowski et al, Science 319, 1824 (2008).

[299] M. B. Ross, C. A. Mirkin, G. C. Schatz, J. Phys. Chem. C, 120, 816 (2016).

[300] Z. Cai, N. L. Smith, J.-T. Zhang et al, Analyt. Chem. 87, 5013 (2015).

[301] E. Tosatti, F. Ercolessi, Mod. Phys. Lett. B 05, 413 (1991).

[302] V. Repain, G. Baudot, H. Ellmer et al, Europhys. Lett. 58, 730 (2002).

[303] L. H. Li, J. Cervenka, K. Watanabe et al, ACS Nano 8, 1457 (2014).

[304] L. H. Li, Y. Cheng, Adv. Funct. Mater. 26, 2954 (2016).

[305] Y. Ding, M. Iannuzzi, J. Hutter, J. Phys. Chem. C 115, 13685 (2011).

[306] R. Widmer, S. Berner, O. Groning et al, Electrochem. Communic. 9, 2484 (2007).

[307] S. Zweidinger, J.P. Hofmann, O. Balmes et al, J. Catal. 272, 169 (2010).

[308] T. Wang, J. Jelic, D. Rosenthal et al, ChemCatChem 5, 3398 (2013).

[309] M. Kuemmel, C. Boissiere, L. Nicole et al, J. Sol-Gel Sci. Technol. 48, 102 (2008).

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

[311] J. R. Maldonado, M. Peckerar, Microel. Enginineering 161, 87 (2016).

[312] B. Wu, A. Kumar, Appl. Phys. Rev. 1, 011104 (2014).

[313] Y. Chen, Microel. Engineering 135, 57 (2015).

[314] V. R. Manfrinato, A. Stein, L. Zhang, Nano Lett. 17, 4562 (2017).

[315] R. Garcia, A. W. Knoll, E. Riedo, Nature Nanotech. 9, 577–587 (2014).

[316] H. Schift, Appl. Phys. A 121, 415 (2015).

Додаток А

Наукові праці

[A1] 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).

[A2] 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

[A3] 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).

[A4] 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).

[A5] 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).

[A6] 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).

[A7] 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).

[A8] 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).

[A9] 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).

[A10] 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).

[A11] P. Hoffmann, A. Goryachko, D. Schmeisser, Oxynitrides on 4H-SiC(0001), Materials Science and Engineering B 118, pp. 270-274 (2005).

[A12] А. Горячко, Наноструктуризація графену на поверхні 4H-SiC(0001), Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевеченка, Серія “фізико-математичні науки” №3 с. 231-234 (2014).

[A13] 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).

[A14] A. Goriachko, H. Over, Modern Nanotemplates Based on Graphene and Single Layer h-BN, Zeitschrift fuer Physikalische Chemie 223, pp. 157-168 (2009).

[A15] 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).

[A16] 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).

[A17] 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).

[A18] 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).

[A19] 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).

[A20] 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).

[A21] 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).

[A22] A. Goriachko, H. Over, The Nanostructuring of Atomically Flat Ru(0001) upon Oxidation and Reduction, Nanoscale Research Letters 11:534 pp. 1-7 (2016).

[A23] A. Goriachko, H. Over, Subtle Nanostructuring of the Au/Ru(0001) Surface, Nanoscale Research Letters 13:203, pp.1-6 (2018).

Апробація на конференціях

[A24] 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 C_2H_2. European Materials Research Society Fall Meeting 2003 (Symposium A, Warsaw, Poland) on-line journal.
http://www.science24.com/paper/866

[A25] P. Hoffmann, A. Goryachko, D. Schmeißer, Oxynitride Growth on 4H-SiC(0001) by N_2O, 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

[A26] 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.

[A27] P. Hoffmann, A. Goryachko, 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

[A28] 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

[A29] 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.

[A30] 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.

[A31] 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.

[A32] 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.

[A33] 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.

[A34] 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.

[A35] 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.

[A36] 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.

[A37] 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.

[A38] 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.

[A39] 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.

[A40] 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-Frankivsjk, Ukraine) p. 302.

[A41] 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.

[A42] 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.

[A43] 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.

[A44] 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.

[A45] 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/

[A46] 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.