

ОРЕШКИН АНДРЕЙ ИВАНОВИЧ

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

Специальность

01.04.10 — физика полупроводников

Автореферат

**диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук**

Москва — 2020

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
член-корреспондент РАН, Физический институт имени П.Н. Лебедева/Москва, Ленинский проспект, д.53
г.н.с. Сибельдин Николай Николаевич

доктор физико-математических наук,
член-корреспондент РАН, Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук/г. Владивосток, ул. Радио, 5
г.н.с. Зотов Андрей Вадимович

доктор физико-математических наук,
профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (ИОФ РАН)/г. Москва, ул. Вавилова, д. 38
Зав. отд. технологий и измерений атомного масштаба Ельцов Константин Николаевич

Защита диссертации состоится "12"ОКТАБРЯ 2020г. в 15ч. 00мин. на заседании диссертационного совета МГУ.01.18 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8, криогенный корпус, конференц-зал
E-mail: perov@magn.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/308420714>

Автореферат разослан " "ИЮЛЯ 2020г.

Ученый секретарь Диссертационного совета МГУ 01.18.
Кандидат физико-математических наук

Шапаева Т.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

Со времени изобретения кремниевого полевого транзистора индустрия кремниевой микроэлектроники продемонстрировала впечатляющий рост. Постоянное совершенствование полупроводниковых приборов происходит благодаря изменению технологии производства и конструкции устройств. Так увеличение числа транзисторов, размещенных на кристалле интегральной микросхемы, приводит к возрастанию вычислительной мощности. Это стало возможным благодаря значительному уменьшению размеров транзисторов. Современные интегральные микросхемы содержат несколько сотен миллионов транзисторов и функционируют путем передачи электронного заряда по постоянно уменьшающимся полупроводниковым каналам в пикосекундных временных масштабах. Тенденция уменьшения размеров приводит к фундаментальным физическим ограничениям, мешающим дальнейшему прогрессу в этом направлении. Кроме того, когда размер используемых материалов оценивается в нанометровом масштабе, можно наблюдать возникновение на поверхности аномальных атомных структур, обладающих уникальными физическими свойствами, которые отсутствуют в объемном кристалле. Изучение такого рода явлений, происходящих на поверхности в тонких пленках фуллеренов, системах полупроводник–металл и в аморфных сплавах, определяет тематику работы. Метод сверхвысоковакуумной сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии (СТМ/СТС) активно используемый в ходе представленной работы, является одним из наиболее совершенных методов для изучения свойств поверхности, благодаря своему высокому пространственному разрешению (достигающему $0.01 \text{ \AA}$ по нормали к поверхности образца и $0.1 \text{ \AA}$ в плоскости поверхности), возможности наблюдения за изменениями, происходящими на поверхности в реальном времени, способности давать информацию о локальной плотности электронных состояний, зарядовых эффектах и выявлять общие закономерности построения кластерной структуры.

Цели и задачи исследования

Целью диссертационной работы является: характеристика с использованием метода сверхвысоковакуумной сканирующей туннельной микроскопии в реальном режиме времени механизмов, вызывающих структурные фазовые превращения поверхности в нанометровом масштабе, происходящие в области контакта полупроводник-металл, в аморфных сплавах и тонких органических пленках на основе молекул фуллеренов и их экзопроизводных, и установление физической природы наблюдаемых эффектов.

В соответствии с целями исследования были поставлены следующие основные задачи.

1. Детальное рассмотрение и изучение фазовых превращений поверхности, вызванных кинетически управляемым эпитаксиальным ростом,

процессами и механизмами, ответственными за формирование упорядоченных структур путем кластеризации, и структурными фазовыми переходами с возникновением новых аллотропных форм при рассмотрении систем полупроводник-металл с целью создания резкого однофазного интерфейса и его изучения в реальном режиме времени в нанометровом масштабе. Установление роли локализованных зарядовых состояний в туннельных контактах на природу и величину низкочастотной составляющей спектра шума туннельного тока.

2. Выявление фазовых превращений поверхности вследствие миграции атомов фтора из молекул фторфуллеренов и осуществление ее модификации путем управляемого поверхностного травления. Установление роли конкурирующих взаимодействий – между адсорбированной молекулой и поверхностью и между адсорбированными молекулами – на стабильность молекул полярного фторфуллерена $C_{60}F_{18}$ и на возможность формирования однородного молекулярного покрытия на поверхностях кремния и меди. Установление природы взаимодействия между молекулами фторфуллерена с химически инертными, хорошо упорядоченными пленками Bi на поверхности Si(111)- 7×7 и осуществление эпитаксиального роста тонких пленок фуллерена C_{60} на поверхности Bi(0001)/Si(111) с параметром решетки, аналогичным параметру для плоскости (111) объемного ГЦК фуллерита.
3. Установление особенностей структурной модификации поверхности силицена при адсорбции на ней атомов водорода и изучение механизма гидрирования в атомном масштабе в зависимости от температуры. Изучение природы взаимодействия как чистого, так и гидрогенизированного силицена с поверхностью Ag(111), и анализ электронных свойств обеих систем.
4. Изучение механизма поверхностной кристаллизации объемных металлических стекол. Выявление фазовых превращений поверхности, возникающих во время кристаллизации аморфного металлического сплава $Ni_{63.5}Nb_{36.5}$, и изучение механизма роста эвтектической структуры с наноразмерными гранеными кристаллами с целью создания наноструктур на основе полной или частичной кристаллизации металлических стекол, сохраняющих свои высокие значения прочности, вязкости и твердости, но обладающих большим модулем упругости.

Научная новизна

- Для создания резкого и однофазного интерфейса предложен новый способ получения поверхности, содержащей одну фазу, с использованием кинетически управляемого роста. Впервые показано, что реконструированная при адсорбции золота поверхность GaN(0001) обеспечивает атомно-гладкую морфологию и высокую температурную стабильность, что может быть использовано для проектирования интерфейса «нитрид галлия - гетероструктура» на атомном уровне с заданными свойствами.

- Обнаружено формирование новой аллотропной формы висмута на поверхности Si(111)-(7×7), структура которой существенно отличается от структуры кристаллического Bi, и ее трансформация в фазу, типичную для объемного монокристалла Bi, при достижении критической толщины выращенной пленки в двадцать ангстрем.
- Установлено наличие сильного отталкивающего взаимодействия между атомами Na на поверхности Si(111)-(7×7), расположенными вблизи одного «rest»-атома кремния, и пренебрежимо малого взаимодействия между атомами Na, находящимися вблизи различных «rest»-атомов кремния, что является важным фактором, определяющим образование двумерного газа Na при субмонослойном покрытии поверхности кремния атомами Na при комнатной температуре.
- Впервые продемонстрировано влияние локализованных зарядовых состояний в туннельных контактах на характер степенной зависимости вида $1/f^\alpha$ для низкочастотных туннельных шумовых спектров.
- Несмотря на слабое взаимодействие молекул C₆₀ с поверхностью Bi(0001), что подтверждается пренебрежимо малым переносом заряда между ними, успешно реализована эпитаксиальная структура фуллерена. Осуществлен эпитаксиальный рост тонких пленок фуллерена C₆₀ на поверхности Bi(0001)/Si(111) с параметром решетки, аналогичным параметру для плоскости (111) объемного ГЦК фуллерита.
- Экспериментально и теоретически продемонстрирована возможность миграции атомов фтора из молекулы фторфуллерена на поверхность кремния с течением времени. Обнаруженный эффект может быть использован для управляемого поверхностного травления и модификации поверхности в нанометровом масштабе.
- Обнаружено, что покрытие поверхности молекулами C₆₀F₁₈ играет критическую роль в создании упорядоченных поверхностных структур. Обнаружено поэтапное и хорошо контролируемое отделение атомов фтора от остова C₆₀.
- Впервые выявлен структурный переход на поверхности силицена после адсорбции атомов водорода. Отжиг поверхности силицена, адсорбировавшего водород, приводит к изначальной фазе чистого силицена. На атомном масштабе изучен механизм гидрирования силицена. Обнаружен обратимый процесс адсорбции/десорбции водорода без разрушения исходной поверхности.
- Впервые показано методом СТМ, что в аморфных металлических сплавах вариации локальной плотности электронных состояний обусловлены преимущественно многокомпонентностью их состава. Выявлены различные фазовые превращения на поверхности Ni_{63.5}Nb_{36.5}, обусловленные выходом на нее нескольких равновесных фаз, возникающих в процессе кристаллизации аморфного сплава. Обнаружена

возможность частичной кристаллизации металлических стекол, что может быть использовано для создания материалов на их основе, сохраняющих свои высокие значения прочности, вязкости и твердости, но обладающих большим модулем упругости.

Научная и практическая ценность

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

Положения, выносимые на защиту

1. В результате адсорбции атомов Au на поверхность GaN(0001), обогащенную Ga, формируются как соразмерная $c(2 \times 12)$ -фаза с квазиодномерным характером плотности электронных состояний, так и несо-

размерная β -фаза с разупорядоченной двумерной плотностью электронных состояний. Формирование на границе раздела GaN-Au единственной соразмерной структуры возможно с использованием кинетически управляемого роста покрытия поверхности GaN(0001) атомами золота.

2. Рост Bi на поверхности Si(111)- 7×7 может происходить с образованием новой квазикубической фазы Bi{012}, структура которой существенно отличается от структуры кристаллического Bi. Новая аллотропная форма висмута реализуется путем ограничения толщины пленки вместо изменения давления или температуры и трансформируется в фазу, типичную для объемного монокристалла Bi(001) при достижении критической толщины в 20 Å.
3. Атомы Na, адсорбированные на поверхности Si(111)-(7×7), способны к формированию двумерного газа или самоорганизующейся нанокластерной матрицы в зависимости от степени покрытия поверхности и температуры.
4. В туннельных контактах с зарядовыми состояниями показатель α степенного закона $1/f^\alpha$, определяющего фликкер-шум, зависит от типа проводимости полупроводника InAs. В случае проводимости n-типа его значение больше над атомом примеси, чем над чистой поверхностью, для проводимости p-типа реализуется обратная ситуация. Появление типичной степенной зависимости для низкочастотных туннельных шумовых спектров связано с внезапным включением и выключением дополнительного кулоновского потенциала в области туннельного перехода.
5. На поверхности Bi(0001)/Si(111) при росте тонких пленок фуллере-на C₆₀ реализована эпитаксиальная структура, жестко связанная с ориентацией нижележащей подложки, с параметром решетки, аналогичным параметру для плоскости (111) объемного ГЦК фуллерита.
6. Атомы фтора из адсорбированной на монокристалле кремния молекулы фторфуллерена C₆₀F₁₈ способны мигрировать на поверхность Si с течением времени даже при комнатной температуре, обеспечивая поверхностное травление в нанометровом масштабе.
7. Процесс распада фторфуллеренов на поверхности Cu(001) происходит в зависимости от исходного молекулярного покрытия. Адсорбция C₆₀F₁₈ на поверхности Cu(001) является многостадийным процессом, и покрытие поверхности молекулами C₆₀F₁₈ играет критическую роль в создании упорядоченных поверхностных структур. Молекулы фторфуллерена могут быть использованы в качестве источников фтора для контролируемых применений поверхностного легирования.
8. Структурный фазовый переход на поверхности силицена после адсорбции водорода, заключается в перегруппировке атомов кремния в

двух смещенных относительно друг друга по вертикали подрешетках. Отжиг поверхности силицена, адсорбировавшего водород, приводит к изначальной фазе чистого силицена. Механизм гидрирования силицена заключается в адсорбции семи атомов водорода на элементарную ячейку структуры силицена- (3×3) с изменением ее начальной изгибной конфигурации.

9. Структурная эволюция на объемном металлическом стекле напрямую визуализирована методом сканирующей туннельной микроскопии с увеличением температуры. Частичная поверхностная кристаллизация $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$ может начинаться при температуре значительно меньшей, чем температура объемной кристаллизации образца. Поверхностная кристаллизация может резко отличаться от объемной вследствие возможной реконструкции поверхности. Рост эвтектической структуры, состоящей из фаз с различным содержанием Ni, сопровождается формированием на поверхности сплава наноразмерных фасетчатых кристаллов.

Обоснованность и достоверность результатов

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

Апробация работы

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

- Международные симпозиумы "Nanostructures: Physics and Technology", Санкт-Петербург, Россия, 2004, 2005, 2006, 2007, 2009, 2010, 2014, 2016;
- Международные симпозиумы "Нанопизика и Нанозлектроника", Нижний Новгород, Россия, 2004, 2005, 2013, 2015, 2017, 2019;
- 17-й международный симпозиум "Nanostructures: Physics and Technology", Минск, Белоруссия, 2009;
- "Seeing at the Nanoscale VIII" (Basel, Switzerland), 2010;
- International Conference of Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN), Санкт-Петербург, Россия, 2011;

- Fullerenes and Atomic Clusters Workshop (IWFAC), Санкт-Петербург, Россия, 2007;
- ECOSS-32, 28 aug - 02 sep 2016, Grenoble, France;
- ECOSS-33, 27aug - 1sep 2017, Szeged, Hungary;
- ICASS-3, 17-20 june 2019, Pisa - 3rd International Conference on Applied Surface Science;

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

Публикации

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

Личный вклад автора

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

Структура и объем диссертационной работы

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

Во введении дается общая характеристика диссертации: рассмотрена актуальность темы; сформулирована цель работы и рассмотрены локальные задачи для достижения поставленной цели, обусловлены научная новизна и практическая значимость полученных результатов; перечислены основные положения, выносимые на защиту; систематизированы сведения об апробации результатов, основных публикациях, объеме и структуре работы.

В главе 1 рассмотрены нетрадиционные, но перспективные направления исследования, связанные с последними успехами в развитии физики поверхности и физики материалов. Фактически тематика работы затрагивает три таких области. Первая из них связана с адсорбцией атомов

металла на поверхности полупроводников (или с адсорбцией атомов полупроводника на поверхности металлов) и с изучением возникающих границ раздела. На сегодняшний день имеется общепризнанное несоответствие величин высоты потенциального барьера Шоттки в случае изучения системы металл-полупроводник различными методами, что в реальности может быть обусловлено флуктуацией структуры локального интерфейса на атомном масштабе. Экспериментально высота барьера Шоттки должна увеличиваться с увеличением работы выхода из металла, и сумма высот барьеров для диодов n-типа и p-типа, изготовленных в аналогичных условиях из одного и того же металла, должна быть эквивалентна ширине запрещенной зоны полупроводника [1]. Чтобы получить более точный прогноз, необходимо добавить другие эффекты, такие как силы изображения, индуцированные металлом энергетические состояния внутри запрещенной зоны и дефекты интерфейса, которые могут быть чувствительны к процессу изготовления [2]. Дополнительный интерес к проблеме адсорбции атомов металла (полупроводника) на поверхности полупроводника (металла) вызывает возможность создания двумерных атомных структур, применимых в устройствах микро- и нанoeлектроники, с необычными и хорошо определенными свойствами. Вопросы, связанные с адсорбцией полупроводников на поверхности металлов, также получили дополнительный стимул к изучению в связи с возможностью создания двумерных кристаллов, подобных графену [3]. На текущий момент были предприняты разнообразные попытки вырастить двумерные кристаллы с применением однослойных покрытий кремния [4], германия [5], бора [6], олова [7], фосфора [8]. Создание таких двумерных материалов в атомном масштабе позволит осуществить разработку устройств, обладающих уникальными физическими свойствами, а применение внешних периодических потенциалов даст возможность манипулировать их электронной зонной структурой. Вторая часть работы связана с формированием упорядоченных молекулярных структур на основе молекул фуллеренов и их производных. Улучшение характеристик электронных устройств за последние полвека в значительной степени обусловлено миниатюризацией их компонентов. Тем не менее, уменьшение размеров в существующих технологиях на основе кремния в конечном итоге приведет к неизбежному пределу. Одним из путей дальнейшего развития является изготовление молекулярных электронных компонентов. В данном случае предел миниатюризации определяется использованием отдельных молекул, и определяющую роль играют процессы, связанные с переносом заряда между молекулой и электродом. Многие вопросы были разрешены с момента появления в 1974 году первоначального предложения [9] о том, что молекула может действовать как выпрямитель, а первые попытки измерения переноса заряда через отдельные молекулы [10] были осуществлены лишь в середине 1990-х годов. Органические молекулы также находят большое применение в нанотехнологиях, которые могут оказать существенное влияние на процесс изготовления полупроводниковых устройств. Трудная, но интересная задача состоит в том, чтобы использовать размер и форму

молекул для достижения химической реакции в наномасштабных размерах. В последнее время было предпринято много попыток достичь наномасштабных размеров при изготовлении устройств с помощью локального зонда сканирующего туннельного микроскопа на наноразмерном уровне путем удаления атомов [11], выращивания самосборных квантовых точек [12] и конструирования металлических проводов нанометрового размера [13] на полупроводниковых поверхностях. Определенные молекулы могут играть важную роль в нанотехнологическом процессе, потому что их размеры находятся на том же масштабе длины, что и наноструктуры. Третья область исследований, затронутая в данной работе, связана с диагностикой, изучением поверхностных структур и фазовых переходов на поверхности объемных металлических стекол. Металлические стекла были обнаружены случайно в 1960 году при изучении повышенной растворимости металлических сплавов путем быстрой закалки [14]. В дополнение к научному интересу, вскоре было обнаружено, что металлические стекла обладают привлекательными магнитными свойствами, что привело к значительным коммерческим усилиям. К началу 1980-х годов металлические стекла были коммерциализированы для использования в высокоэффективных сердечниках силовых трансформаторов. Интерес к атомной структуре аморфных сплавов вызван также возможностью создания на их основе композитных материалов, обладающих физическими свойствами как аморфных (прочность, износостойкость и пластичность), так и кристаллических сплавов (модуль упругости). Такие соединения возможно синтезировать, создавая области частичной кристаллизации в аморфных сплавах. В связи с этим также интересен фундаментальный вопрос о развитии областей кристаллизации в объемных металлических стеклах. Какая кристаллизация первична, поверхностная или объемная? Происходит ли расслоение фаз в процессе кристаллизации? Ответы на эти вопросы можно получить, имея детальную информацию об атомной структуре аморфных сплавов. Поэтому вопросы, связанные с формированием структуры аморфных металлических сплавов при затвердевании и ее эволюцией при последующем нагреве, выглядят весьма актуальными, и требуют детального всестороннего исследования. Заключительный параграф главы 1 посвящен методам описания поверхностей твердого тела.

Глава 2 посвящена краткому описанию методике исследований и используемой в экспериментах аппаратуре. Надо отметить, что базовым методом, применяемым для всех описанных в работе исследований, служила сверхвысоковакуумная сканирующая туннельная микроскопия/спектроскопия поверхности. Использование дополнительных методов определялось выбором объекта исследования.

Глава 3 посвящена экспериментальному изучению с использованием метода сверхвысоковакуумной сканирующей туннельной микроскопии в реальном режиме времени структурных фазовых превращений поверхности в нанометровом масштабе, происходящих в области контак-

та полупроводник-металл. В параграфе 3.1 главы 3 рассматриваются структурные преобразования обогащенной Ga поверхности GaN(0001), вызванные адсорбцией атомов золота. В качестве подложки использовался коммерческий образец: пленка GaN(0001) толщиной 1.5 мкм, выращенная на карбиде кремния SiC(0001) путем химического осаждения из паров металлоорганических соединений. Для восстановления изначальной морфологии поверхности после ее очистки методом ионной бомбардировки была гомоэпитаксиально выращена пленка GaN толщиной 60 нм в условиях избытка атомов Ga. Галлий и азот наносились на поверхность образца в

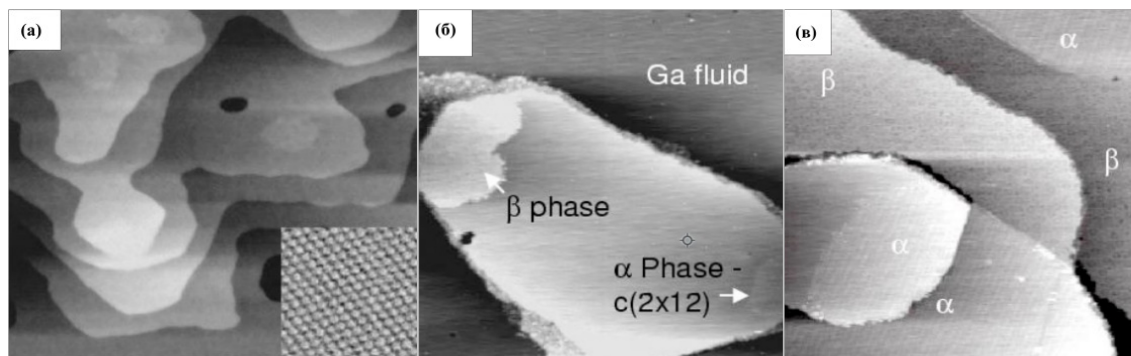


Рис. 1. СТМ-изображение заполненных состояний (а) «Ga-fluid» ($3000 \text{ \AA} \times 2800 \text{ \AA}$). Вставка показывает СТМ изображение высокого разрешения структуры 1×1 ($40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$). Изображение получено при напряжении смещения 0.1 В. (б) При покрытии поверхности золотом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

сверхвысоковакуумной камере методом молекулярно-лучевой эпитаксии с применением эффузионной ячейки и источника плазмы радиочастотного разряда соответственно. В результате формируется поверхность «Ga-fluid», состоящая из двух слоев атомов Ga [15]. Первый слой Ga имеет структуру 1×1 , а второй (верхний) слой содержит 1.3 ML атомов Ga в сжатой конфигурации. Расстояние между атомами Ga в верхнем слое равно $2.76 \text{ \AA}$ и непропорционально периоду подложки GaN(0001) ($3.19 \text{ \AA}$). После нанесения на поверхность образца субмонослойного покрытия золота наблюдался двумерный рост террас с характерной шириной порядка сотен ангстрем (Рис. 1(а)), на которых можно было наблюдать образование двух новых фаз, а именно соразмерную $c(2 \times 12)$ реконструкцию (α -фаза) и несоразмерную β -фазу. Реконструкция $c(2 \times 12)$ (Рис. 2) представляет наибольший интерес ввиду того факта, что соразмерная фаза образуется на несоразмерной фазе подложки («Ga-fluid»). Простая модель для объяснения $c(2 \times 12)$ -Au реконструкции представлена на Рис. 2. В этой модели первый слой атомов Ga остается нетронутым, в то время как верхний слой атомов Ga на поверхности «Ga-fluid» отсутствует. Более яркие и более темные рефлексы на СТМ-изображении соответствуют атомам Au и Ga соответственно. Каждая пара рядов, содержащих атомы Au, разделена одним рядом, содержащим атомы Ga (обозначим эту структуру как Au_2Ga_1). Эта модель

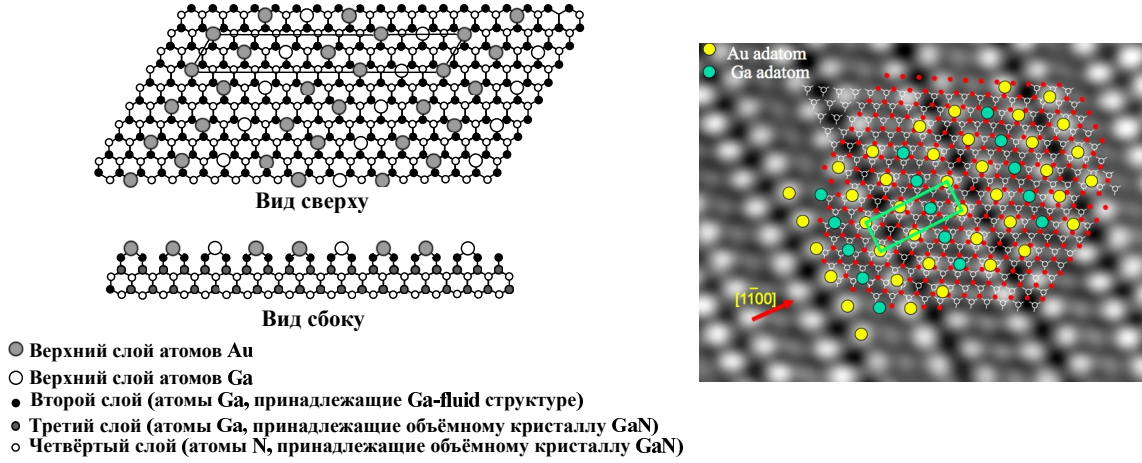


Рис. 2. Модель $c(2 \times 12)$ -Au реконструкции поверхности.

дает степень покрытия поверхности атомами Au, равную 0.17 монослоя (ML), что вполне сопоставимо с экспериментально определенной величиной 0.22 ± 0.5 ML. Правильность модели подтверждена вычислениями из первых принципов с использованием пакета VASP и псевдопотенциалов из [16, 17]. Блоховские функции электронов в кристалле искались в виде раз-

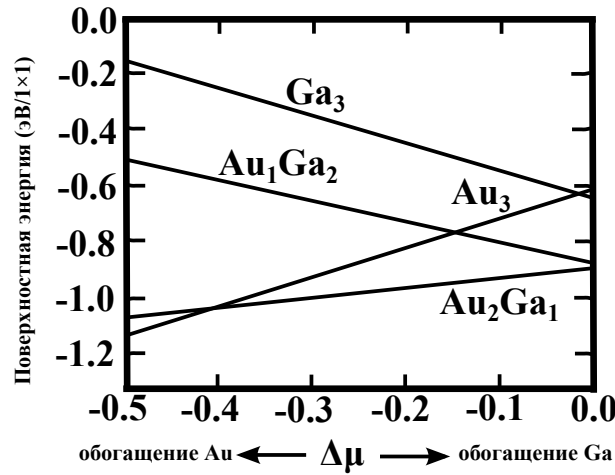


Рис. 3. Зависимость свободной энергии поверхности от разности химических потенциалов Au и Ga.

ложения по базису плоских волн с энергией отсечки равной 150 эВ, а сетка Монкхорст-Пака в k -пространстве была $3 \times 1 \times 1$. Ниже приведено сравнение четырех структур (Au_3 , Au_2Ga_1 , Au_1Ga_2 , Ga_3) с различным отношением Au/Ga адатомов (нижний индекс указывает число атомов в каждой прямоугольной элементарной ячейке). Структура Au_2Ga_1 является наиболее стабильной практически во всем диапазоне разности химических потенциалов $\Delta\mu$. Другой характерной фазой, наблюдаемой на поверхности образца, является так называемая несоразмерная β -фаза. Рис. 4 показывает СТМ-изображение заполненных и незаполненных электронных состояний β -фазы. Изображение состоит из гексагонально упакованных элементов (выступов) с ближайшим расстоянием между соседями, равным 8.6 Å, что не является кратной величиной для параметра кристаллической решетки

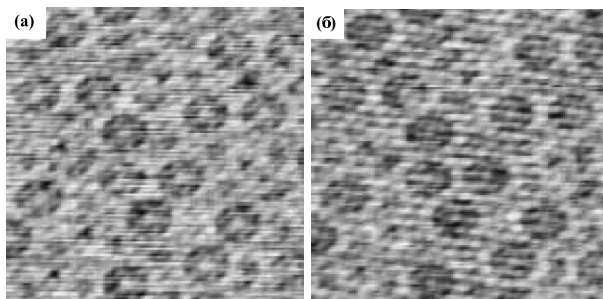


Рис. 4. СТМ-изображение заполненных (а) и незаполненных (б) электронных состояний β - фазы

GaN ($3.19 \text{ \AA}$). Однако это значение почти точно в три раза превосходит постоянную решетки золота в плоскости (111) ($2.88 \text{ \AA}$). Различие в высоте между β - фазой и поверхностью «Ga-fluid» составляет всего $2 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с межслоевым расстоянием ($1.73 \text{ \AA}$) для плоскости Au(111) (Разность высот между структурой $c(2 \times 12)$ и поверхностью «Ga-fluid» составляет лишь $0.5 \text{ \AA}$). Таким образом, наблюдаемая структура может быть объяснена возникновением на поверхности «Ga-fluid» островков чистого золота Au(111), а наличие кольцеобразной модуляционной картины вызвано остаточным напряжением, возникающим из-за 4% расхождения параметров элементарных ячеек Au ($2.88 \text{ \AA}$) и «Ga-fluid» ($2.76 \text{ \AA}$). При формировании β -фазы первоначально подвижные атомы Ga, расположенные в верхнем слое структуры «Ga-fluid» должны прекратить движение, что может приводить к их сегрегации на поверхности, образованной атомами золота. Расхождение параметров элементарных ячеек Au и GaN значительно больше (10 %). Именно этим фактом объясняется рост плоских пленок золота на поверхности «Ga-fluid» и создание трехмерных островков золота на поверхности GaN. Сосуществование двух фаз показывает, что разница

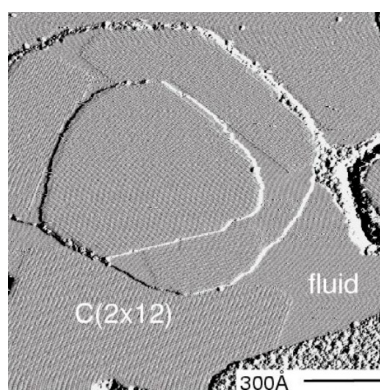


Рис. 5. Одиночная $c(2 \times 12)$ структура, приготовленная с использованием малого значения величины Au потока (0.1 ML/мин.). На рисунке представлено продифференцированное СТМ-изображение для лучшей демонстрации маленькой гофрировки $c(2 \times 12)$ фазы. Находящаяся в центре изображения наивысшая терраса полностью покрыта структурой $c(2 \times 12)$. На следующей террасе присутствуют три домена структуры $c(2 \times 12)$ вдоль $\{110\}$ направлений. Неупорядоченная структура в нижнем правом углу СТМ-изображения представляет собой изначально неупорядоченную структуру.

между энергиями, необходимыми для формирования структуры $c(2 \times 12)$ и β -фазы, относительно невелика. Но для практических приложений наличие резкого и однофазного интерфейса предпочтительнее, чем сосуществование нескольких фаз. На основе структурных моделей двух упомянутых выше фаз был предложен способ получения поверхности, содержащей одну фазу, с использованием кинетически управляемого роста. Концентра-

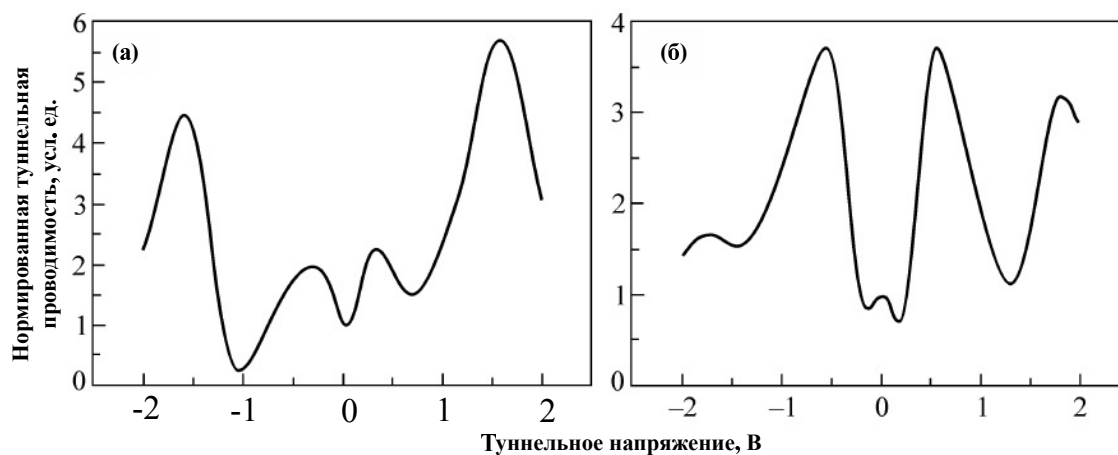


Рис. 6. Нормированная туннельная проводимость, измеренная над (а) β - фазой (б) $c(2 \times 12)$ структурой

ция атомов Ga в «Ga-fluid» структуре и в $c(2 \times 12)$ фазе составляет около 2.3 монослоя и 1.1 монослоя соответственно. То есть около 1.2 монослоя атомов Ga удаляются в процессе формирования структуры $c(2 \times 12)$. Это относительно медленный процесс, включающий в себя значительные смещения атомов Ga. С другой стороны, формирование несоизмеримой β -фазы не включает в себя процессы массопереноса. Таким образом, ее формирование является кинетически более благоприятным, чем формирование $c(2 \times 12)$ фазы. В результате относительная площадь поверхности, занятой $c(2 \times 12)$ фазой должна быть больше при меньшей величине Au потока (чтобы обеспечить достаточное время для поверхностной релаксации), и становиться меньше при более высоких значениях Au потока (образование β -фазы становится предпочтительным). Подтверждение этому представлено на Рис. 5, который показывает, что значительная часть поверхности занята $c(2 \times 12)$ структурой, полученной с использованием малого значения (0.1 ML/мин.) величины потока (нормальный поток Au составляет около 0.2 ML/мин.). Формирование одиночной $c(2 \times 12)$ структуры также указывает на то, что $c(2 \times 12)$ фаза энергетически более выгодна, чем β -фаза при низкой величине Au потока. С другой стороны, с увеличением потока в 10 раз (2ML/мин.), формирование $c(2 \times 12)$ фазы подавляется, но все же ее можно обнаружить (на $\sim 20\%$ площади). Спектры туннельной проводимости, представленные на Рис. 6, были измерены как для α -фазы, так и для β -фазы. Перед проведением измерений зондирующее острие располагалось над выбранным участком поверхности при фиксированных туннельных параметрах: $I_t = 50$ пА; $U_t = -2.0$ В. Спектр туннельной проводимости, измеренный над структурой $c(2 \times 12)$ (α -фаза), показывает пик при нулевом

напряжении смещения. Кроме того, ясно различимы два провала в спектре нормированной туннельной проводимости при значениях напряжения, равных 0.25 В и -0.15 В, и два пика при значениях: 0.5 В и -0.5 В. Такое поведение туннельной проводимости связано с квазиодномерным характером плотности электронных состояний вдоль двухрядных цепочек атомов структуры $c(2 \times 12)$. Экспериментально определенная плотность электронных состояний для структуры $c(2 \times 12)$ хорошо описывается выражением, полученным с использованием гамильтониана

$$\hat{H} = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_{1k} a_{1k\sigma}^\dagger a_{1k\sigma} + \varepsilon_{2k} a_{2k\sigma}^\dagger a_{2k\sigma} + T a_{1k\sigma}^\dagger a_{2k\sigma} + h.c., \quad (0.1)$$

и запаздывающей электронной функции Грина каждой цепочки атомов в k -пространстве :

$$\nu_{1,2}(\omega) = \frac{1}{2ta} \left(1 - \left(\frac{\omega - T}{t} \right)^2 \right)^{-1/2} + \frac{1}{2ta} \left(1 - \left(\frac{\omega + T}{t} \right)^2 \right)^{-1/2}, \quad (0.2)$$

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

В параграфе 3.2 главы 3 показана принципиальная возможность реализации новой аллотропной формы висмута путем ограничения толщины пленки вместо изменения давления или температуры. Полученные

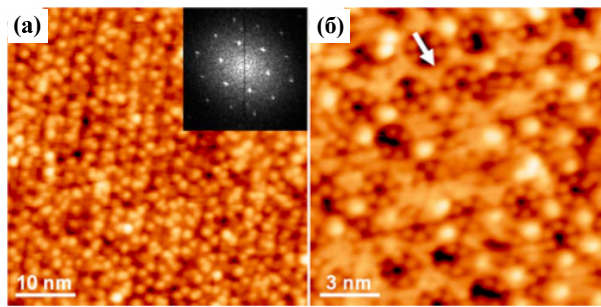


Рис. 7. (а) Топографическое СТМ изображение смачивающего слоя Bi на поверхности $Si(111)$ - 7×7 , сформированного путем нанесения одного монослоя Bi на поверхность $Si(111)$ - 7×7 при комнатной температуре; Размер кадра 50×50 нм², $U_t = +2.0$ В; На вставке показано двумерное преобразование Фурье, полученное из СТМ-изображения; (б) СТМ изображение (15×15 нм², $U_t = -1.5$ В), полученное путем отжига смачивающего слоя, показанного на рис. 7(а), при 450 К в течении 10 минут.

с помощью СТМ экспериментальные данные выявили, что на поверхности смачивающего слоя (Рис. 7) первоначально образованного на структуре $Si(111)$ - 7×7 , пленка Bi растет с образованием новой квазикубической

фазы $\text{Bi}\{012\}$, структура которой существенно отличается от структуры кристаллического Bi , и что она трансформируется в фазу, типичную для объемного монокристалла $\text{Bi}(001)$, при достижении критической толщины (Рис. 8). Полученные результаты находятся в хорошем согласии с ранее предложенной структурной моделью для $\text{Bi}\{012\}$ фазы. Было показано,

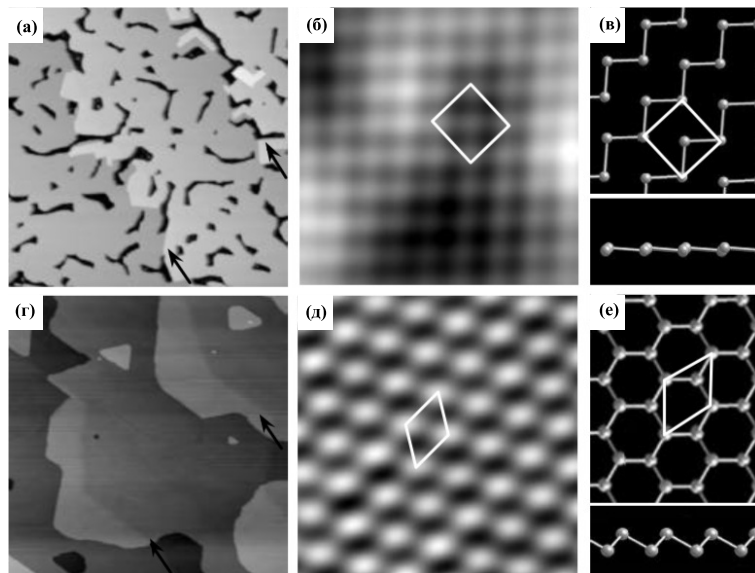


Рис. 8. (а) Топографическое СТМ изображение ($200 \text{ нм} \times 200 \text{ нм}$, напряжение смещения образца $+1.8 \text{ В}$), показывающее объединенные $\text{Bi}\{012\}$ островки при номинальном покрытии $\text{Bi } 4.5 \text{ ML}_{012}$; (б) СТМ изображение высокого разрешения, полученное со слоя, показанного на рис. 8(а) - прямоугольная, центрированная элементарная ячейка размером $4.6 \pm 0.2 \text{ \AA} \times 4.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$; (в) схематическое изображение поверхности $\text{Bi}\{012\}$; (г) топографическое СТМ изображение $200 \text{ нм} \times 200 \text{ нм}$, напряжение смещения образца -2.0 В , полученное при номинальном покрытии $\text{Bi } 11.5 \text{ ML}_{012}$, когда структурный фазовый переход пленки $\text{Bi}\{012\}$ в пленку $\text{Bi}(001)$ завершен; (д) СТМ изображение высокого разрешения, полученное на поверхности, показанной на рис. 8(д); (е) схематическое расположение атомов Bi в плоскости (001) . Стрелками на рисунках (а) и (г) обозначены положения нижележащих ступеней Si .

что основные черты структуры 7×7 , такие как ряды димеров и угловые дефекты, сохраняются на границе раздела Bi-Si . Установлено, что только островки с четным числом слоев $\text{Bi}\{012\}$ являются стабильными при комнатной температуре. Изгиб атомов в верхнем спаренном слое, вызванный релаксацией пленки путем спаривания слоев, подтверждается СТМ изображениями высокого разрешения. **В параграфе 3.3** главы 3 представлены температурно-зависимые СТМ исследования адсорбции Na на поверхности $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ (Рис. 9). Показано замедление скорости движения атомов Na вдоль трех разных путей диффузии в пределах элементарной ячейки поверхностной структуры $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ с уменьшением температуры. Определённая из экспериментов величина диффузионного барьера подтверждается первопринципными расчётами. Энергии связи атома Na на разных участках поверхности $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ приведены в таблице 0.1. Согласно первопринципным расчетам, адсорбция атомов Na над атомами Si или «rest» атомами очень неустойчива, и поэтому эти участки могут быть исключены из рассмотрения. Стабильными участками адсорбции для атомов Na яв-

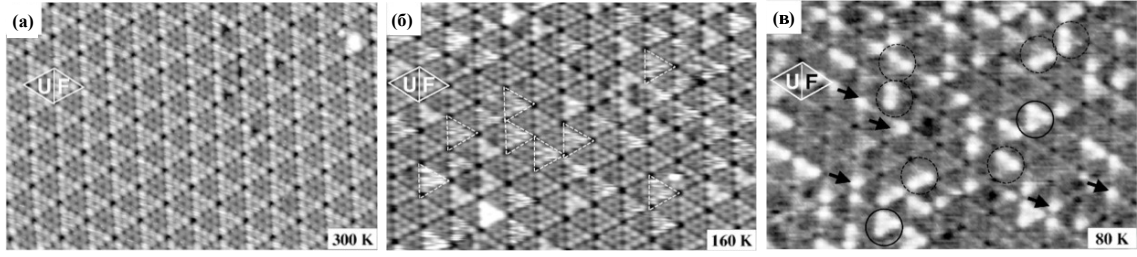


Рис. 9. Температурно зависимые СТМ-изображения поверхности $(7 \times 7) - Si(111)$, покрытой атомами Na (0.014 ML или 0.7 атома на элементарную ячейку). (а) При 300 К атомы Na невидимы для зондирующего острия СТМ. (б) При 160 К наблюдаются дополнительные особенности, заключенные в FHUC-половинах элементарных ячеек $(7 \times 7) - Si(111)$ (обозначены пунктирными треугольниками). (в) При 80 К наблюдаются яркие пятна, локализованные в одном из трех «резервуаров» в FHUC. FHUC с 1, 2 и 3 занятыми «резервуарами» отмечены стрелками, пунктирными кругами и кругами соответственно. Треугольники на левой стороне изображений отмечают $(7 \times 7) - Si(111)$ единичную ячейку, где F указывает FHUC и U – UHUC половину элементарной ячейки.

Таблица 0.1. Энергии связи для различных участков адсорбции, показанных на рисунке 10

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

ляются несколько высококоординатных участков, расположенных вокруг «rest» атомов Si, которые образуют шестиугольник или так называемый «резервуар» 9, центрированный на «rest» атоме Si. В каждой половине элементарной ячейки (FHUC или UHUC) есть три «резервуара». Энергия связи для участка адсорбции в FHUC-половине примерно на 60 мэВ выше, чем на аналогичном участке в UHUC-половине, поэтому участки, расположенные в FHUC, являются более предпочтительными, чем в UHUC. Атом Na может двигаться по трем различным путям: (1) внутри «резервуара»; (2) между различными «резервуарами» в одной и той же половине элементарной ячейки и (3) через границы элементарной ячейки. Соответствующие диффузионные барьеры составляют 0.14 эВ (7×10^{10} прыжков/с при 300 К), 0.36 эВ (1×10^6 прыжков/с при 300 К) и 0.42 эВ (1×10^5 прыжков/с при 300 К), соответственно. Частота прыжков определяется уравнением

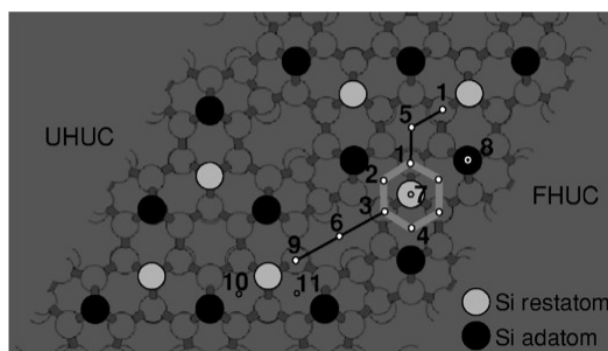


Рис. 10. Теоретическая модель адсорбции Na на поверхности Si(111)-(7×7). Самыми низкоэнергетическими участками адсорбции являются три участка вблизи адатомов (например, участки 2 и 4), окружающие «rest» атом. Линии обозначают три диффузионных процесса: диффузию внутри «резервуара» (серый шестиугольник), диффузию между различными «резервуарами» в одной и той же половине элементарной ячейки (1-5-1) и диффузию по границам элементарных ячеек (3-6-9).

$n = A \exp(-E_d/kT)$, где n - частота прыжков, E_d - характеризует диффузионный барьер, k - постоянная Больцмана, T - температура, а A - предэкспоненциальный множитель, предполагаемый равным 10^{13} для настоящего случая. Частота перескоков для указанных выше трех процессов изображена как функция температуры (рис. 11). Полученные результаты позволи-

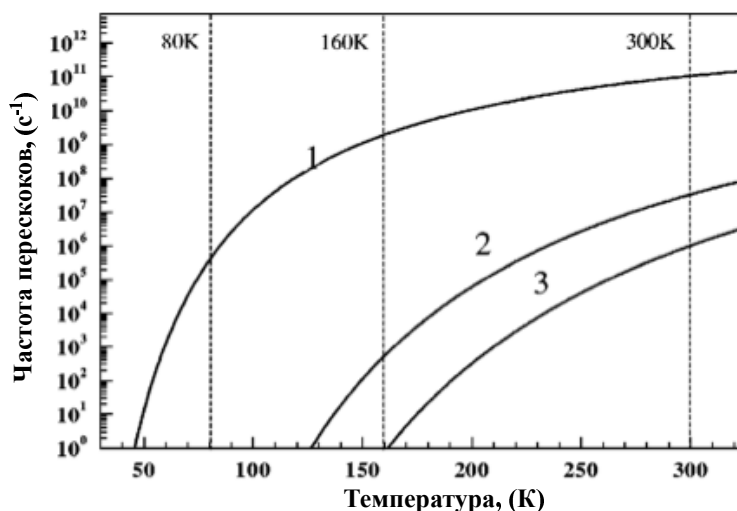


Рис. 11. Графики частоты перескоков атомов Na в трех разных диффузионных процессах в зависимости от температуры. (1) Диффузия внутри резервуара; (2) диффузия между различными резервуарами в одной и той же половине элементарной ячейки; (3) диффузия по границам единичных ячеек.

ли определить характер взаимодействия между атомами Na. Установлено существование сильного отталкивающего взаимодействия между атомами Na, расположенными вблизи одного «rest» атома кремния, и пренебрежимо малого взаимодействия между атомами Na, находящимися вблизи различных «rest» атомов, что является важным фактором, определяющим образование двумерного Na-газа на поверхности Si(111)-(7×7) при комнатной

температуре. В параграфе 3.4 главы 3 представлены результаты исследования низкочастотной составляющей спектра туннельного тока при исследовании легированного полупроводника InAs.

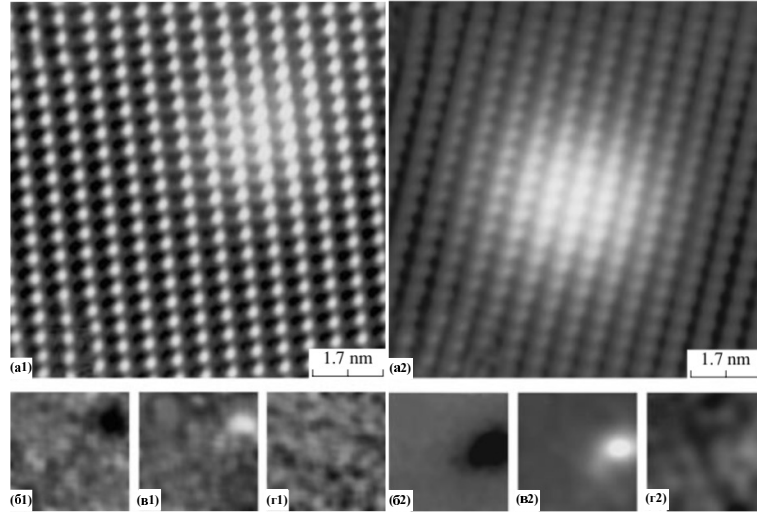


Рис. 12. (a1) СТМ-топографическое изображение высокого пространственного разрешения атома легирующей примеси S на поверхности InAs(110) ($V_s = -1.16$ В, $I = 30$ пА). Токовое изображение атома легирующей примеси S на поверхности InAs (110) при значениях напряжения смещения (b1) -0.91 В, (n1) -0.20 В и (r1) 0.46 В. Площадь сканирования составляет 10×10 нм. (a2) СТМ-топографическое изображение высокого пространственного разрешения атома легирующей примеси Mn на поверхности InAs(110) ($V_s = -1.16$ В, $I = 30$ пА). Токовое изображение атома легирующей примеси Mn на поверхности InAs (110) при значениях напряжения смещения (b2) -1 В, (n2) 0.15 В и (r2) 0.48 В. Площадь сканирования составляет 12.6×12.6 нм.

Применимость полупроводников в электронных устройствах сильно зависит от неконтролируемого образования дефектов в процессе роста и обработки полупроводниковых кристаллов, так как эти дефекты в конечном итоге могут препятствовать наблюдению желаемых эффектов. Поэтому значительные усилия в области физики поверхности были сосредоточены на вопросах, регулирующих образование дефектов и поведение примесей включения, а также на изучении их электронных свойств [18]. В применении к сканирующей туннельной микроскопии наличие фликкер-шума является одним из лимитирующих факторов, определяющих работоспособность метода. На сегодняшний день практически полностью отсутствуют данные о влиянии зарядовых локализованных состояний на низкочастотную составляющую спектра шума туннельного тока вида $1/f^\alpha$. Полностью отсутствуют сравнительные результаты о влиянии типа проводимости (n- или p-тип) полупроводника на спектральные характеристики шума $1/f^\alpha$. СТМ-изображения атомов примеси для полупроводника InAs с n- и p-типом проводимости показаны на Рис. 12, а измерения спектра шума туннельного тока на Рис. 13. В результате проведенных измерений выявлена определяющая роль локализованных зарядовых состояний в формировании низкочастотной составляющей спектра туннельного тока при исследовании легированного полупроводника InAs. В случае полупроводника InAs с n-типом проводимости значение показателя α степенного закона

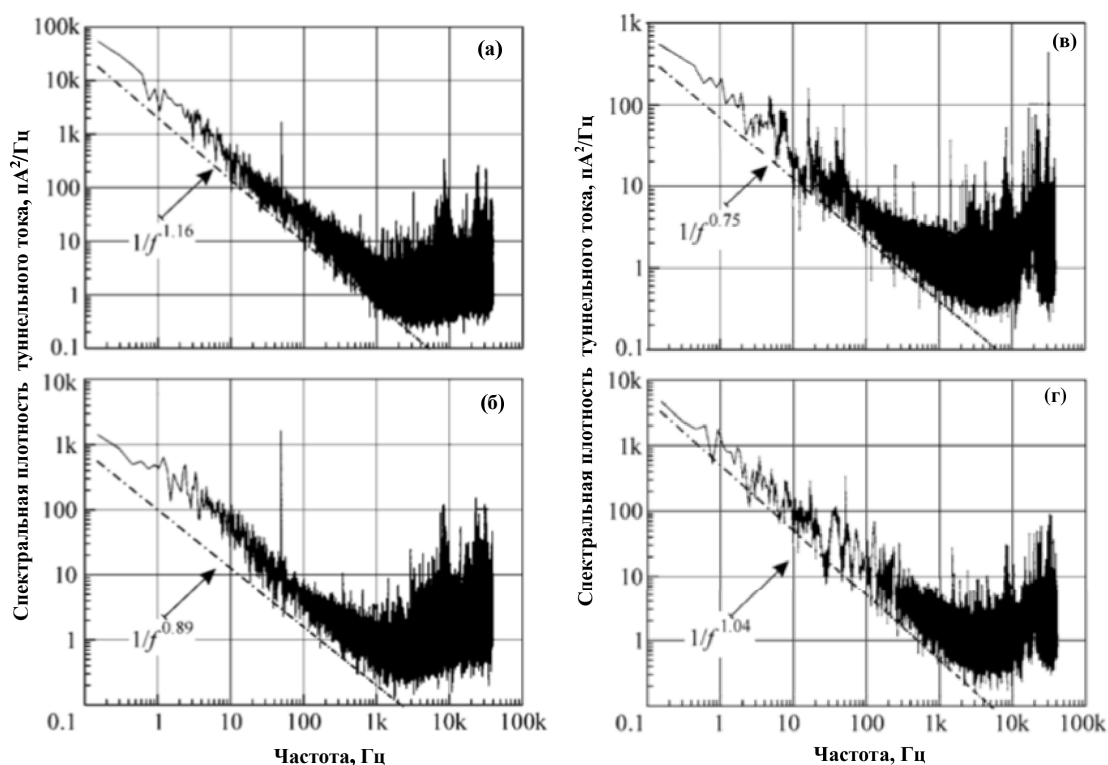


Рис. 13. а) спектральная плотность мощности туннельного тока в двойном логарифмическом масштабе над примесным атомом серы. Туннельный ток $I=30$ пА, напряжение на образце $U=-0.2$ В. (б) спектральная плотность мощности туннельного тока в логарифмическом масштабе над чистой поверхностью. Туннельный ток $I=30$ пА, напряжение на образце $U=-0.2$ В. (в) спектральная плотность мощности туннельного тока в двойном логарифмическом масштабе над примесным атомом марганца. Туннельный ток $I=30$ пА, напряжение на образце $U=+0.15$ В. (г) спектральная плотность мощности туннельного тока в логарифмическом масштабе над чистой поверхностью. Туннельный ток $I=30$ пА, напряжение на образце $U=+0.15$ В. Показатели степени α указаны на рисунках.

$1/f^\alpha$ больше над атомом примеси, чем над чистой поверхностью. Обратная ситуация реализуется для полупроводника с р-типом проводимости. Для объяснения экспериментальных результатов разработана теоретическая модель, учитывающая резкое включение/выключение кулоновского потенциала в области туннельного перехода, связанного с изменением заряда локализованного состояния при протекании туннельного тока. Комплексный подход с использованием измерений спектра шума туннельного тока, СТМ-визуализации и сканирующей туннельной спектроскопии является новым перспективным методом идентификации отдельных атомов, примесных комплексов и дефектов вблизи поверхности. **В главе 4** представлены результаты исследования упорядоченных молекулярных структур на основе фуллеренов и их производных. **В параграфе 4.1** главы 4 приведены результаты современных исследований по изучению адсорбции фуллеренов на различных подложках (Si(111), Si(100), Au(111), Ag(111), GeS(001), MoS₂, Sb, слюда, GaAs(100), NaCl(001)). Для выяснения механизма связи молекулы фуллерена с поверхностью особое внимание в об-

зоре уделено вопросу переноса заряда между молекулой и подложкой. На основании проанализированных данных показано, что взаимодействие между поверхностью полупроводника и адсорбированной молекулой фуллерена довольно сильное из-за высокой концентрации оборванных связей на поверхности и может оказывать существенное влияние на рост и морфологию пленок C_{60} , имеющих строение фуллерита со связями Ван-дер-Ваальса между составляющими его молекулами. В случае использования металлических подложек электронное взаимодействие приводит к взаимодействию состояний подложки с LUMO-орбиталями, сильно влияя на электронную структуру монослоя C_{60} . Поэтому изучение эпитаксиального роста пленок молекул фуллеренов C_{60} на полуметаллической, химически инертной, хорошо упорядоченной поверхности $Bi(0001)/Si(111)$, представленное в **параграфе 4.2** главы 4, представляется актуальным. СТМ

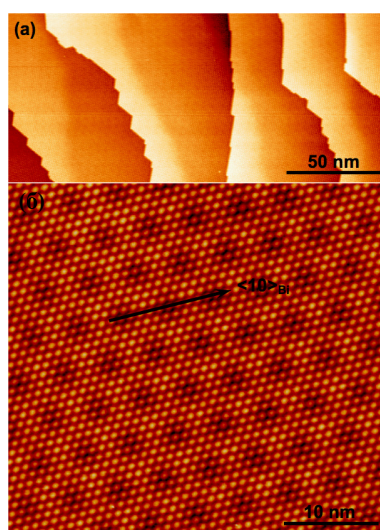


Рис. 14. (а) СТМ изображение большой площади ($V_S=+2,3$ В, $I=20$ пА), показывающее монослой C_{60} , выращенный на поверхности $Bi(0001)$, при ~ 400 К - ступени с высотой, равной толщине бислоя висмута видны под слоем C_{60} ; (б) СТМ изображение высокого разрешения ($V_S=+2,3$ В, $I=20$ пА), полученное на участке поверхности, принадлежащем поверхности, показанной на (а); каждый рефлекс соответствует одной молекуле C_{60} ; дополнительная модуляция возникает из перекрытия решеток C_{60} и $Bi(0001)$.

изображение высокого пространственного разрешения (рис. 14(б)) показывает массив гексагонально расположенных рефлексов, каждый из которых соответствует одной молекуле C_{60} . Дополнительная модуляция, видимая в этом СТМ изображении, обусловлена муаровым эффектом, возникающим из перекрывающихся решеток $Bi(0001)$ и C_{60} , что указывает на эпитаксиальное соотношение, существующее между подложкой Bi и монослоем C_{60} . Периодичность модуляции почти идеально соответствует связи между параметрами двумерных решеток C_{60} и $Bi(0001)$, определяемой как: $5|a_{C_{60}}| \equiv 11|a_{Bi}|$. Этот факт и распределение периодической картины указывают на линейный характер эпитаксиального соответствия, характеризующийся вектором решетки в слое молекул C_{60} , соответствующим каждому из трех эквивалентных направлений тригональной поверхности висмута

$\langle 10 \rangle$, $\langle 01 \rangle$ и $\langle 11 \rangle$. Чтобы установить точную связь между кристалли-

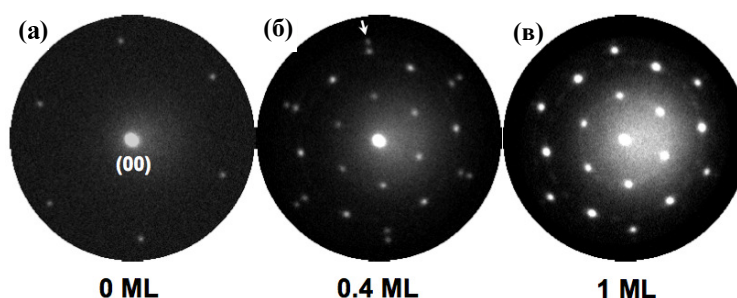


Рис. 15. Серия ДМЭ изображений ($E = 14$ эВ), полученных в ходе LEEM измерений во время роста C_{60} на $Bi(0001)$ при $\sim 400K$; (а) Чистая поверхность $Bi(0001)$ перед осаждением C_{60} ; (б) ДМЭ изображение после осаждения 0.4 ML C_{60} - связанные с Bi диффракционные рефлексы все еще видны (пример отмечен белой стрелкой); (с) ДМЭ изображение после осаждения 1ML молекул C_{60} .

ческими решетками C_{60} и $Bi(0001)$, в LEEM экспериментах были получены картины дифракции медленных электронов (ДМЭ). Ряд таких ДМЭ изображений показан на рис. 15. Дифракционная картина, полученная от чистой поверхности $Bi(0001)$, до осаждения молекул C_{60} (рис. 15(а)), показывает гексагональное распределение дифракционных пятен, соответствующее тригональной симметрии поверхности $Bi(0001)$. При осаждении 0.4 ML C_{60} дифракционные пятна, обусловленные слоем молекул C_{60} , становятся видимыми (рис. 15(б)), в то время как рефлексы, связанные с наличием Bi (пример отмечен стрелкой на рис. 15(б)), все еще присутствуют. Из ДМЭ изображения, полученного на субмонослойной пленке C_{60} , очевидно, что направления векторов обратной решетки для решеток C_{60} и $Bi(0001)$ одинаковы, что подтверждает, что эпитаксиальный рост монослоя молекул C_{60} связан с ориентацией поверхности $Bi(0001)$. Более того, одновременное наблюдение рефлексов дифракционной картины, обусловленных C_{60} и Bi , позволило точно определить параметр решетки C_{60} в плоскости эпитаксиального слоя равным $10.04 \pm 0.02 \text{ \AA}$, что в пределах экспериментальной погрешности совпадает со значением $10.02 \text{ \AA}$, характерным для плоскости (111) объемного ГЦК фуллерита. Таким образом, осуществлен эпитаксиальный рост тонких пленок фуллерена C_{60} на поверхности $Bi(0001)/Si(111)$ с параметром решетки, аналогичным параметру для плоскости (111) объемного ГЦК фуллерита. Несмотря на слабое взаимодействие между молекулами C_{60} и поверхностью $Bi(0001)$, реализована эпитаксиальная структура, жестко связанная с ориентацией нижележащей подложки. Полученные результаты могут стать основой для создания тонкопленочных транзисторов на основе молекул фуллеренов. В параграфе 4.3 главы 4 изучен механизм адсорбции отдельных полярных $C_{60}F_{18}$ молекул на поверхности $Si(111)-7 \times 7$. Показано, что молекула $C_{60}F_{18}$ адсорбируется на $Si(111)-7 \times 7$, будучи ориентированной атомами фтора по направлению к поверхности. Обнаружено, что полярный фторфуллерен обладает большой энергией свя-

зи на угловом дефекте поверхности Si(111)-7×7 из-за индуцированной поляризации адатомов кремния (Рис. 16). Полученные расчетные данные

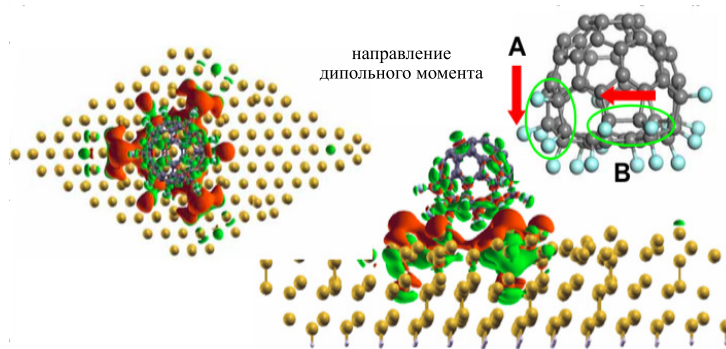


Рис. 16. Вид сверху и вид сбоку разности электронных зарядовых плотностей адсорбированной системы (поверхность + $C_{60}F_{18}$) и суммы плотностей заряда молекулы $C_{60}F_{18}$ (без поверхности) и поверхности Si, $\Delta\rho = \rho(C_{60}F_{18}/Si) - \rho(C_{60}F_{18}) - \rho(Si)$. Зеленые и оранжевые изоповерхности ($\sim 1.3 \times 10^{-5} \text{ e}/\text{\AA}^3$) представляют собой избыток и дефицит заряда, соответственно. Дефицит заряда более заметен вокруг атомов F, находящихся в тесном контакте с адатомами Si.

подтверждают отсутствие химической связи между молекулой и поверхностью. Экспериментально (Рис. 17) и теоретически продемонстрирована

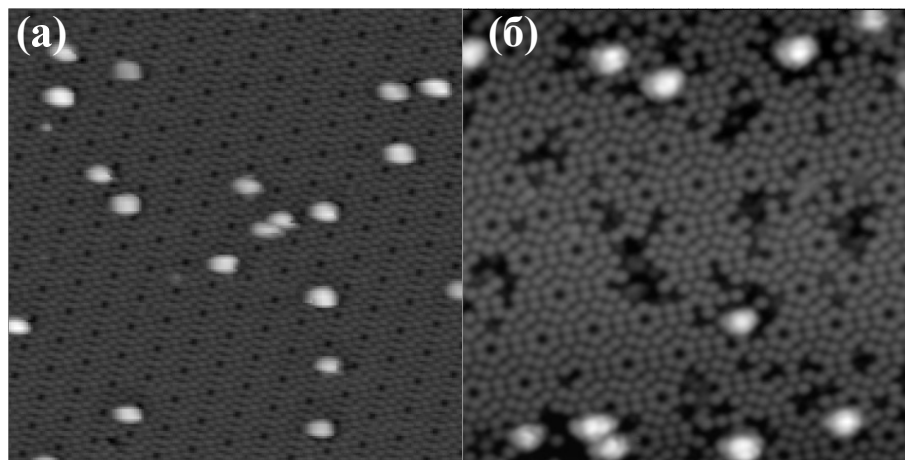


Рис. 17. (а) СТМ-изображение постоянного тока (37 нм×37 нм; $U_s = 2.0 \text{ В}$, $I_t = 20 \text{ пА}$) молекул фторфуллерена $C_{60}F_{18}$ после нанесения на поверхность кремния Si(111)-7×7; (б) СТМ-изображение постоянного тока молекул фторфуллерена $C_{60}F_{18}$ на поверхности Si(111)-7×7 ($I_t = 20 \text{ пА}$, $U_s = \pm 1.8 \text{ В}$) после потери ими части атомов фтора с течением времени.

возможность миграции атомов фтора из молекулы фторфуллерена на поверхность Si(111)-7×7 с течением времени, что подтверждается большим значением энергии связи атомов фтора на адсорбционных участках поверхности кремния. Физические и химические эффекты, возникающие по мере отщепления атомов фтора от молекулы фторфуллерена, могут быть использованы для управляемого поверхностного травления и модификации поверхности. В параграфе 4.4 главы 4 представлены результаты исследования механизма адсорбции молекул фторфуллерена $C_{60}F_{18}$ на поверхно-

сти (2×1) -Si(100). Проведенные СТМ/СТС измерения и *ab initio* вычисления плотности электронных состояний показали, что молекула $C_{60}F_{18}$ ориентирована атомами фтора по направлению к поверхности кремния. Было обнаружено, что энергия связи молекулы на поверхности Si(100) превосходит значение, характерное для поверхности Si(111). Расчетная энергия адсорбции составляет ~ 12.1 эВ. Экспериментально обнаружено, что адсорбированные $C_{60}F_{18}$ молекулы расположены во впадинах между рядами димеров, занимая участок адсорбции, окруженный четырьмя димерами поверхности (2×1) -Si(100). Из наблюдаемых СТС спектров и рассчитанной плотности электронных состояний можно заключить, что ширина запрещенной зоны между НОМО-LUMO адсорбированной молекулы уменьшается по сравнению с изолированной молекулой. **Параграф 4.5** главы 4

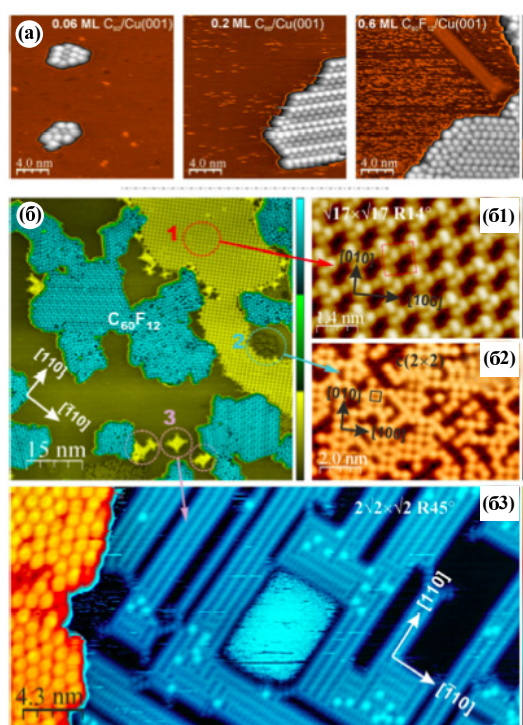


Рис. 18. Фторсодержащая двумерная газовая фаза и двумерные конденсированные фазы на поверхности Cu(001), индуцированные распадом $C_{60}F_{18}$. (а) Топографические СТМ-изображения ($V_t = -2.0$ В, $I_t = 26$ пА) поверхности Cu(001) при разном ее покрытии молекулами $C_{60}F_{18}$: 0.06, 0.2 и 0.6 ML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

посвящен исследованию начальной стадии адсорбции молекул фторфуллере на поверхности Cu(001). Успешная реализация архитектуры металлоорганических устройств требует детального изучения их морфологии на нанометровых масштабах, а также электронных свойств, таких

как выравнивание энергетических электронных зон органической молекулы и металла и перенос заряда на границе раздела. Детальное исследование структурных и электронных свойств тонких пленок фторированных фуллеренов (в частности, $C_{60}F_{18}$), адсорбированных на металлических поверхностях, считается необходимым для дальнейших достижений в области развития органической наноэлектроники. Тем не менее, до сих пор только ограниченное число исследований было посвящено этой проблеме, а вопросы, связанные с устойчивостью фторированных фуллеренов на металлических поверхностях, до сих пор не изучены. В рамках работы был в реальном времени проанализирован распад фторфуллеренов на поверхности $Cu(001)$, обусловленный балансом двух взаимодействий: молекула-молекула и молекула-поверхность. Обнаружено, что адсорбция $C_{60}F_{18}$ на поверхности $Cu(001)$ является многостадийным процессом, и покрытие поверхности молекулами $C_{60}F_{18}$ играет критическую роль в создании упорядоченных поверхностных структур (Рис. 18). Поэтапное и контролируемое отделение атомов фтора от остова C_{60} дает возможность использовать молекулы фторфуллерена для наноразмерных химических реакций и в качестве источника фтора для контролируемого поверхностного легирования. Обнаружены фазовые превращения на поверхности $Cu(001)$ в результате распада адсорбированных на ней молекул фторфуллерена. Показано, что отрыв атомов фтора приводит сначала к появлению двумерной газовой фазы, из которой со временем образуются новые поверхностные структуры. Их дальнейший рост зависит от исходного покрытия поверхности $Cu(001)$ молекулами фторфуллерена. На начальном этапе на поверхности $Cu(001)$ формируется «переходная» фаза, которая затем трансформируется в стабильную поверхностную реконструкцию галогенида меди $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$. В главе 5 изложены результаты исследования адсорбции водорода на поверхности силицена.

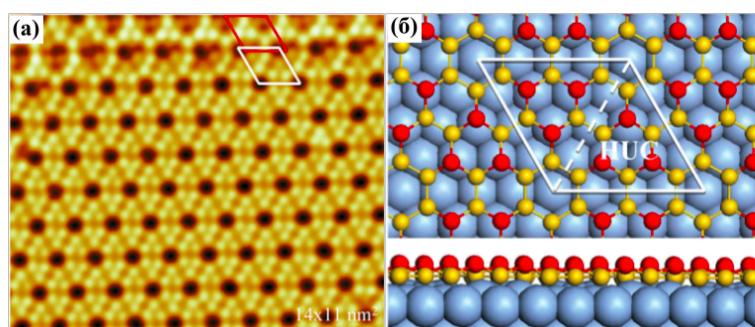


Рис. 19. СТМ-изображение и структурная модель чистого силицена (3×3) на поверхности $Ag(111)$. (а) Типичное изображение СТМ (14×11 нм) чистого силицена (3×3). В верхней правой части изображения есть небольшая область, состоящая из метастабильной фазы $\beta - 3 \times 3$. Белый ромб обозначает элементарную ячейку (3×3), а красный ромб - метастабильную элементарную ячейку $\beta - 3 \times 3$. (б) Структурная модель силицена (3×3). Каждая элементарная ячейка состоит из шести выпученных вверх атомов Si, и две половинки элементарной ячейки зеркально симметричны.

Выявлен структурный переход на поверхности силицена в результате

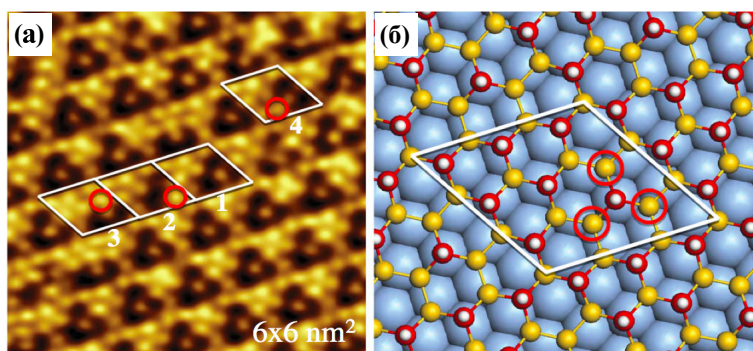


Рис. 20. (а) СТМ-изображение гидрогенизированного силицена. Четыре ячейки помечены номерами 1–4. В элементарных ячейках № 2–4 в темной половине элементарной ячейки есть еще один атом водорода. (б) Структурная модель, показывающая возможные позиции адсорбции дополнительного атома водорода (красные кружки).

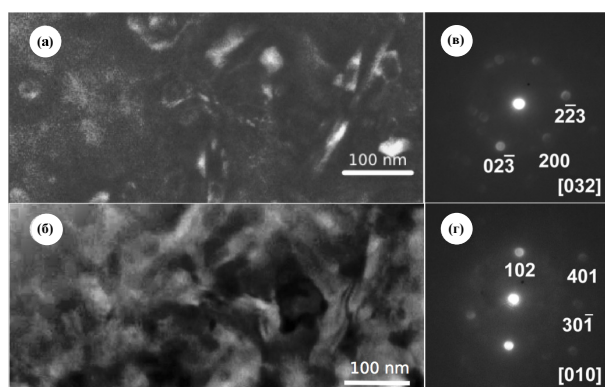


Рис. 21. ПЭМ изображения темного (а) и светлого поля (б) для образца, отожженного при 973 К в течение 120 секунд, представляют собой наноструктурированную эвтектику. (в) картины нанолучевой дифракции, полученные от фазы Ni_3Nb в эвтектической смеси. (г) картины нанолучевой дифракции, полученные от фазы Ni_6Nb_7 в эвтектической смеси.

адсорбции водорода, заключающийся в перегруппировке атомов кремния в двух смещенных относительно друг друга по вертикали подрешетках. После отжига поверхности силицена, адсорбировавшего водород, происходит возврат к изначальной фазе чистого силицена. Обнаруженный обратимый процесс адсорбции/десорбции атомов водорода открывает новые перспективы создания устройств для хранения водорода. Обнаружено сильное межфазное взаимодействие как чистого (Рис. 19), так и гидрогенизированного силицена (Рис. 20) с поверхностью $\text{Ag}(111)$. Совместное использование СТС-измерений и DFT-вычислений выявило наличие металлических свойств исследуемых структур. Найденный механизм гидрирования силицена позволит в перспективе осуществлять локальное изменение электронных и магнитных свойств гидрогенизированного силицена, таких как контролируемое изменение ширины запрещенной зоны и переход из немагнитного в ферромагнитное состояние при неполном насыщении поверхности силицена водородом. **Глава 6** посвящена диагностике и изучению фазовых переходов на поверхности объемных металлических стекол. Кристаллизация объемного металлического стекла $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$ была исследована с по-

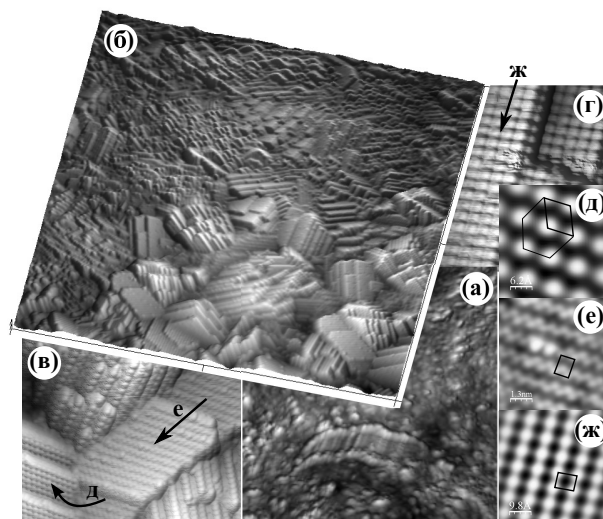


Рис. 22. (а) СТМ-изображение постоянного тока поверхности $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$ на начальной стадии кристаллизации. Образец $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$ отжигался при 883 К; $100\text{ нм} \times 100\text{ нм}$; $V_t = -2.0\text{ В}$; $I_t = 67\text{ пА}$; (б) СТМ-изображение образца $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$, отожженного при 973 К, представляющего наноструктурированную эвтектику; $150\text{ нм} \times 150\text{ нм}$; $V_t = -2.1\text{ В}$; $I_t = 62\text{ пА}$; (в) СТМ-изображение поверхности образца $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$, отожженного при 973 К, представляющего наноструктурную эвтектику; $30\text{ нм} \times 30\text{ нм}$; $V_t = -2.1\text{ В}$; $I_t = 62\text{ пА}$; (г) СТМ-изображение поверхности образца $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$, отожженного при 973 К, представляющее часть площади поверхности, наблюдаемой на СТМ-изображении, представленного на (б); $15\text{ нм} \times 15\text{ нм}$; $V_t = -1.8\text{ В}$; $I_t = 105\text{ пА}$; (д) СТМ-изображение высокого разрешения области, обозначенной стрелкой «д» на рис. (в): $3.1 \times 3.1\text{ нм}$; $V_t = -2.1\text{ В}$; $I_t = 62\text{ пА}$; (е) СТМ-изображение высокого разрешения области, обозначенной стрелкой «е» на рис. (в): $6.5 \times 6.5\text{ нм}$; $V_t = -2.1\text{ В}$; $I_t = 62\text{ пА}$; (ж) СТМ-изображение высокого разрешения области, показанной на рис. (г) и обозначенной стрелкой ж: $4.9\text{ нм} \times 4.9\text{ нм}$; $V_t = -2.1\text{ В}$; $I_t = 105\text{ пА}$.

мощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Изображения темного и светлого поля для образца $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$, отожженного при 973 К, показаны на рис. 21(а, б) соответственно. Наноструктурированная эвтектика видна на рис. 21. Результаты, полученные из измерений дифракции нано-лучей, ясно демонстрируют существование двух фаз Ni_3Nb и Ni_6Nb_7 в объеме образца (рис. 21(в, г)). Показано, что поверхностная кристаллизация аморфных сплавов отличается от объемной вследствие возможной реконструкции поверхности и начинается при температуре значительно меньшей, чем температура объемной кристаллизации. В результате СТМ/СТС-измерений выявлены различные фазовые превращения поверхности, обусловленные выходом на нее нескольких равновесных фаз, возникающих в процессе кристаллизации объемных металлических стекол (Рис. 22). Если металлическое стекло имеет локальные объемы, обогащенные Ni, атомы Ni могут приобретать дополнительную подвижность в этих областях при температурах, значительно ниже температуры кристаллизации. При 900 К коэффициент самодиффузии Nb в семь раз ниже, чем у Ni [19]. В этом случае возможно образование нанокристаллитов из одного из компонентов аморфного стекла (например, нанокристаллов Ni). Увеличение

как времени отжига, так и температуры приводит к локальному образованию эвтектических фаз (в нашем случае Ni_3Nb и Ni_6Nb_7). Полагаем, что фазы Ni_3Nb и Ni_6Nb_7 растут одновременно. Атомные плоскости толщиной в несколько атомных слоев, выходящие на поверхность (рис. 22(б)), наиболее вероятно представляют собой эвтектическую структуру, состоящую из фаз с различным содержанием Ni. Полученные результаты могут быть использованы для создания наноструктур на основе частичной кристаллизации металлических стекол, сохраняющих свои высокие значения прочности, вязкости и твердости, но обладающих большим модулем упругости. СТМ-изображения высокого атомного разрешения хорошо согласуются с модельными расчетами, выполненными с применением теории функционала плотности. Установлено, что в аморфных металлических сплавах вариация локальной плотности электронных состояний главным образом обусловлены наличием многокомпонентного состава. В соответствии с предложенной теоретической моделью в спектре $\text{Ni}_{63.5}\text{Nb}_{36.5}$ выявлена энергетическая псевдощель вблизи энергии Ферми и область линейной зависимости нормированной туннельной проводимости от приложенного напряжения смещения.

Основные результаты и выводы

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

сти Si(111)-7×7 при комнатной температуре при субмонослойном покрытии поверхности атомами Na.

4. Выявлена определяющая роль локализованных зарядовых состояний в формировании низкочастотной составляющей спектра туннельного тока при исследовании легированного полупроводника InAs. В случае полупроводника InAs с n-типом проводимости значение показателя α степенного закона $1/f^\alpha$ больше над атомом примеси, чем над чистой поверхностью. Обратная ситуация реализуется для полупроводника с p-типом проводимости. Для объяснения экспериментальных результатов разработана теоретическая модель, учитывающая резкое включение/выключение кулоновского потенциала в области туннельного перехода, связанного с изменением заряда локализованного состояния при протекании туннельного тока. Комплексный подход с использованием измерений спектра шума туннельного тока, СТМ-визуализации и сканирующей туннельной спектроскопии является новым перспективным методом идентификации отдельных атомов, примесных комплексов и дефектов вблизи поверхности.
5. Осуществлен эпитаксиальный рост тонких пленок фуллерена C₆₀ на поверхности Bi(0001)/Si(111) с параметром решетки, аналогичным параметру для плоскости (111) объемного ГЦК фуллерита. Несмотря на слабое взаимодействие между молекулами C₆₀ и поверхностью Bi(0001) была реализована эпитаксиальная структура, жестко связанная с ориентацией нижележащей подложки. Полученные результаты могут стать основой для создания тонкопленочных транзисторов на основе молекул фуллеренов.
6. Выявлен механизм адсорбции отдельных полярных C₆₀F₁₈ молекул на поверхностях кремния Si(111)-7×7 и (2×1)-Si(100). Обнаружено, что молекула C₆₀F₁₈ адсорбируется на кремнии, будучи ориентированной атомами фтора по направлению к поверхности. Экспериментально и теоретически продемонстрирована возможность миграции атомов фтора из молекулы фторфуллерена на поверхность кремния с течением времени, что подтверждается большим значением энергии связи атомов фтора на адсорбционных участках поверхности кремния. Обнаруженный эффект может быть использован для управляемого поверхностного травления и структурных превращений поверхности.
7. В реальном времени проанализирован распад фторфуллеренов на поверхности Cu(001), обусловленный балансом двух взаимодействий: молекула-молекула и молекула-поверхность. Обнаружено, что адсорбция C₆₀F₁₈ на поверхности Cu(001) является многостадийным процессом, и покрытие поверхности молекулами C₆₀F₁₈ играет критическую роль в создании упорядоченных поверхностных структур. Поэтапное и контролируемое отделение атомов фтора от остова C₆₀

дает возможность использовать молекулы фторфуллерена для наноразмерных химических реакций и в качестве источника фтора для контролируемого поверхностного легирования.

8. Обнаружены фазовые превращения на поверхности Cu(001) в результате распада адсорбированных на ней молекул фторфуллерена. Показано, что отрыв атомов фтора приводит сначала к появлению двумерной газовой фазы, из которой со временем образуются новые поверхностные структуры. Их дальнейший рост зависит от исходного покрытия поверхности Cu(001) молекулами фторфуллерена. На начальном этапе на поверхности Cu(001) формируется «переходная» фаза, которая затем трансформируется в стабильную поверхностную реконструкцию галогенида меди $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$.
9. Выявлен структурный фазовый переход на поверхности силицена в результате адсорбции водорода, заключающийся в перегруппировке атомов кремния в двух смещенных относительно друг друга по вертикали подрешетках. После отжига поверхности силицена, адсорбировавшего водород, происходит возврат к изначальной фазе чистого силицена. Обнаруженный обратимый процесс адсорбции/десорбции атомов водорода открывает новые перспективы создания устройств для хранения водорода. Найденный механизм гидрирования силицена может быть полезен для локального изменения электронных и магнитных свойств гидрогенизированного силицена, таких как контролируемое изменение ширины запрещенной зоны и переход из немагнитного в ферромагнитное состояние при неполном насыщении поверхности силицена водородом.
10. Показано, что поверхностная кристаллизация аморфных сплавов отличается от объемной вследствие возможной реконструкции поверхности и начинается при температуре значительно меньшей, чем температура объемной кристаллизации. В результате СТМ/СТС-измерений выявлены различные фазовые превращения поверхности, обусловленные выходом на нее нескольких равновесных фаз, возникающих в процессе кристаллизации объемных металлических стекол. Полученные результаты могут быть использованы для создания наноструктур на основе частичной кристаллизации металлических стекол, сохраняющих свои высокие значения прочности, вязкости и твердости, но обладающих большим модулем упругости. СТМ-изображения высокого атомного разрешения хорошо согласуются с модельными расчетами, выполненными с применением теории функционала плотности. Установлено, что в аморфных металлических сплавах вариация локальной плотности электронных состояний главным образом обусловлены наличием многокомпонентного состава. В соответствии с предложенной теоретической моделью в спектре $63.5\text{Nb}_{36.5}$ выявлена энергетическая псевдощель вблизи энергии Ферми

и область линейной зависимости нормированной туннельной проводимости от приложенного напряжения смещения.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. N. S. Maslova, V. I. Panov, K.-H. Wu, Q.-Zh. Xue, T. Nagao, A. I. Oreshkin, "Tunneling conductivity features of the new reconstructed phases on the GaN (0001) surface", Письма в ЖЭТФ, vol. 78, issue 9, pp. 1068–1072 (2003).
N.S. Maslova, V.I. Panov, Q.Z. Xue, Kehui Wu, T. Nagao, A.I. Oreshkin, Tunneling conductivity features of the new reconstructed phases on the GaN(0001) surface, Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters, vol. 78, issue 9, pp. 578–582, <https://doi.org/10.1134/1.1641488>, (2003), Импакт-фактор 1.413.
2. J. T. Sadowski, T. Nagao, M. Saito, A. Oreshkin, S. Yaginuma, S. Hasegawa, T. Ohno, T. Sakurai, STM/STS studies of the structural phase transition in the growth of ultra-thin Bi films on Si(111), Acta Physica Polonica A 104, 381, 10.12693/APhysPolA.104.381, (2003), Импакт-фактор 0.586.
3. A.I. Oreshkin, N.S. Maslova, V.I. Panov, I.V. Radchenko, Kehui Wu, Q.Z. Xue and T. Nagao, New Au-induced Reconstructed Phases on the GaN(0001) Surface, Physics of Low-Dimensional Structures, 1/2, pp. 165–171, ISSN: 0204-3467, (2004), Импакт фактор 0.16.
4. K.H. Wu, A.I. Oreshkin, Y. Takamura, Y. Fujikawa, T. Nagao, T. Briere, V. Kumar, Y. Kawazoe, R.F. Dou, Q.K. Xue, T. Sakurai, Step-by-step cooling of a two-dimensional Na gas on the Si(111)-(7×7) surface, Physical Review B 70, 195417, 10.1103/PhysRevB.70.195417, (2004), Импакт-фактор 3.721.
5. J.T. Sadowski, T. Nagao, M. Saito, A.I. Oreshkin, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Ohno, T. Sakurai, Stability of the quasicubic phase in the initial stage of the growth of bismuth films on Si(111)-7×7, Journal of Applied Physics, 99, 014904, <https://doi.org/10.1063/1.2150598>, (2006), Импакт-фактор 2.367.
6. A.I. Oreshkin, S.I. Oreshkin, I.V. Radchenko, D.A. Muzychenko, V.N. Mancevich and V.I. Panov, A crystal cleavage mechanism for UHV STM, Review of Scientific Instruments, 77, 116116, <https://doi.org/10.1063/1.2393169>, (2006), Импакт-фактор 1.738.

7. С.И. Орешкин, В.Н. Манцевич, Д.А. Музыченко, А.И. Орешкин, В.И. Панов, И.В. Радченко, Система скола монокристаллов полупроводников *in situ* для сверхвысоковакуумного сканирующего туннельного микроскопа, Приборы и техника эксперимента, №1, стр. 137–140, <https://doi.org/10.1134/S0020441207010198>, (2007).
S.I. Oreshkin, A.I. Oreshkin, I.V. Radchenko, D.A. Muzychenko, V.N. Mancevich and V.I. Panov, In situ cleavage mechanism for semiconductor single crystals for ultra high vacuum scanning tunneling microscope, Instruments and experimental Techniques, Vol. 50, 1, p.129-132, <https://doi.org/10.1134/S0020441207010198>, (2007), Импакт-фактор 0.563.
8. J.T. Sadowski , A.I. Oreshkin, T. Nagao, M. Saito, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Ohno and T. Sakurai, STM/STS studies of the initial stage of growth of ultra-thin Bi films on 7×7-Si(111) surface, International Journal of Nanoscience, Vol. 6, No. 5, 399–401, <https://doi.org/10.1142/S0219581X0700481X>, (2007), Импакт-фактор 0.11.
9. A.I. Oreshkin, R.Z. Bakhtizin, J.T. Sadowski, Y. Fujikawa and T. Sakurai, Formation of highly crystalline C₆₀ molecular films on Bi(0001)/Si(111) surface, Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики, т.86, № 7-8, стр. 594–597, ISSN: 0370-274X, (2007).
A.I. Oreshkin, R.Z. Bakhtizin, J.T. Sadowski, Y. Fujikawa and T. Sakurai, Formation of highly crystalline C₆₀ molecular films on Bi(0001)/Si(111) surface, JETP Letters, Vol. 86, No. 8, pp. 522–525, <https://doi.org/10.1134/S0021364007200064>, (2007), Импакт-фактор 1.413
10. J.T. Sadowski , R.Z. Bakhtizin , A.I. Oreshkin, T. Nishihara, A. Al-Mahboob, Y. Fujikawa, K. Nakajima and T. Sakurai, Epitaxial C₆₀ thin films on Bi(0001), Surface Science 601, L136-L139, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.10.005>, (2007), Импакт-фактор 1.889.
11. A.I. Oreshkin, S.I. Oreshkin, S.V. Savinov, N.S. Maslova, D.A. Muzychenko, V.N. Mantsevich , V.I. Panov, P.I. Arseev, The influence of different impurity atoms on $1/f^\alpha$ tunneling current noise characteristics on InAs (110) surface, Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики, т. 85, №1, стр. 46–51 (2007).
A.I. Oreshkin, S.I. Oreshkin, S.V. Savinov, N.S. Maslova, D.A. Muzychenko, V.N. Mantsevich , V.I. Panov, P.I. Arseev, Effect of different impurity atoms on $1/f^\alpha$ tunneling current noise characteristics on InAs(110) surface, JETP Letters, vol. 85, No 1, pp.40-45, <https://doi.org/10.1134/S0021364007010080>, (2007), Импакт-фактор 1.413.

12. R. Z. Bakhtizin, A. I. Oreshkin, J. T. Sadowski, Y. Fujikawa, and T. Sakurai, Controllable Growth of C_{60} Thin Films on Bi(001)/Si(111) Surface, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 16, No. 5-6, pp. 417-423, <https://doi.org/10.1080/15363830802281856>, (2008), Импакт-фактор 1.612.
13. Р.З. Бахтизин, А.И. Орешкин, Ю.Т. Садовский, Я. Фуджикава, Т. Сакурай, Низкоразмерные наноструктуры и пленки фуллеренов на поверхности полупроводников, Известия Российской академии наук. Серия физическая, т. 73, № 1, стр. 36–39, ISSN: 0367-6765, (2009).
R. Z. Bakhtizin, A. I. Oreshkin, J. T. Sadowski, Y. Fujikawa and T. Sakurai, Low dimensional nanostructures and fullerene films on semiconductors surface, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 73, No.1, pp.32-35, <https://doi.org/10.3103/S1062873809010109>, (2009), импакт-фактор 0.23.
14. А.И. Орешкин, Р.З. Бахтизин, Ю.Т. Садовский, Т. Сакурай, Эпитаксиальный рост тонких пленок молекул фуллерена C_{60} на поверхности Bi(0001)/Si(111), Известия Российской академии наук. Серия физическая, т.73, № 7, стр. 937-939, ISSN: 0367-6765, (2009).
A.I. Oreshkin, R. Z. Bakhtizin, J. T. Sadowski, and T. Sakurai, Epitaxial Growth of C_{60} Thin Films on the Bi(0001)/Si(111) Surface, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, Vol. 73, No. 7, pp. 883–885, <https://doi.org/10.3103/S1062873809070065>, (2009), импакт-фактор 0.23.
15. R.Z. Bakhtizin, A.I. Oreshkin, P. Murugan, Vijay Kumar, J.T. Sadowski, Y. Fujikawa, Y. Kawazoe, T. Sakurai, Adsorption and electronic structure of single $C_{60}F_{18}$ molecule on Si(111)- 7×7 surface, Chemical Physics Letters, 482, 307-311, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.10.020>, (2009), Импакт-фактор 1.918.
16. В. Н. Манцевич, Н. С. Маслова, А. И. Орешкин, С. И. Орешкин, Д. А. Музыченко, С. В. Савинов, В. И. Панов, Влияние локализованных зарядовых состояний на низкочастотную составляющую спектра туннельного тока вида $1/f$, Известия Российской академии наук. Серия физическая, т. 73, № 7, стр. 940–942, ISSN: 0367-6765, (2009).
V. N. Mantsevich, N. S. Maslova, A.I. Oreshkin, S. I. Oreshkin, D. A. Muzychenko, S. V. Savinov, and V. I. Panov, Effect of Localized Charge States on the Low-Frequency Part of the Tunneling Current Spectrum ($1/f^\alpha$), Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, Vol. 73, No. 7, pp. 886–888, <https://doi.org/10.3103/S1062873809070077>, (2009), Импакт-фактор 0.23.
17. A.I. Oreshkin, R. Z. Bakhtizin, P. Murugan, V. Kumar, N. Fukui, T. Hashizume, T. Sakurai, Initial stage of the adsorption of fluorofullerene molecules on Si Surface, Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики, т. 92, № 7, стр. 495–498 (2010).

- A.I. Oreshkin, R. Z. Bakhtizin, P. Murugan, V. Kumar, N. Fukui, T. Hashizume, T. Sakurai, Initial stage of the adsorption of fluorofullerene molecules on Si Surface, JETP Letters, Vol. 92, No. 7, pp. 449–452, <https://doi.org/10.1134/S0021364010190033>, (2010), Импакт-фактор 1.413.
18. A.I. Oreshkin, S.I. Oreshkin, N.S. Maslova, V.N. Mantsevich, S.V. Savinov, V.I. Panov and D.V. Louzguine-Luzgin, Metallic glass electronic structure peculiarities revealed by UHV STM/STS, Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики, т. 94, № 1, стр. 58-62 (2011).
A.I. Oreshkin, S.I. Oreshkin, N.S. Maslova, V.N. Mantsevich, S.V. Savinov, V.I. Panov and D.V. Louzguine-Luzgin, Metallic glass electronic structure peculiarities revealed by UHV STM/STS, JETP Letters, issue 94/1, p.58, <https://doi.org/10.1134/S0021364011130157>, (2011), Импакт-фактор 1.413.
 19. A. I. Oreshkin, V. N. Mantsevich, S. V. Savinov, S. I. Oreshkin, V. I. Panov, N.S. Maslova, D.V. Louzguine-Luzgin, Direct visualization of Ni-Nb bulk metallic glasses surface: From initial nucleation to full crystallization, Appl. Phys. Lett. 101, 181601, <https://doi.org/10.1063/1.4760272>, (2012), Импакт-фактор 3.591.
 20. A.I. Oreshkin, V.N. Mantsevich, S.V. Savinov, S.I. Oreshkin, V.I. Panov, A.R. Yavari, D.B. Miracle, D.V. Louzguine-Luzgin, In situ visualization of Ni-Nb bulk metallic glasses phase transition, Acta Materialia, 61(14), 5216-5222, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.05.014>, (2013), Импакт-фактор 7.720.
 21. Р.З. Бахтизин, А.И. Орешкин, В.Н. Манцевич, С.И. Орешкин, С.В. Савинов, Сканирующая туннельная микроскопия молекул фторированных фуллеренов на поверхности кремния, Известия Российской академии наук. Серия физическая, т. 78, №1, стр. 54, ISSN: 0367-6765, (2014).
R.Z. Bakhtizin, A.I. Oreshkin, V.N. Mantsevich, S.I. Oreshkin, S.V. Savinov, Scanning Tunneling Microscopy of fluorinated fullerene molecules on silicon surface, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 78, No.1, p.p.34-38, <https://doi.org/10.3103/S1062873814010043>, (2014), импакт-фактор 0.23.
 22. Jinglan Qiu, Huixia Fu, Yang Xu, A.I. Oreshkin, Tingna Shao, Hui Li, Sheng Meng, Lan Chen, Kehui Wu, Ordered and Reversible Hydrogenation of Silicene, Physical Review Letters, Vol. 114, p. 126101-1-126101-5, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.126101>, (2015), Импакт-фактор 8.150.

23. Oreshkin, Andrey I.; Muzychenko, Dmitry A.; Oreshkin, Sergey I.; et al., Real-time decay of fluorinated fullerene molecules on Cu(001) surface controlled by initial coverage, NANO RESEARCH Vol. 11, Issue 4, pp. 2069-2082, <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1823-9>, (2018), Импакт-фактор 8.045.
24. A.I. Oreshkin, D.A. Muzychenko, S.I. Oreshkin, et al., Fluorinated Fullerene Molecule on Cu(001) Surface as a Controllable Source of Fluorine Atoms, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C Vol. 122, Issue 42, pp. 24454-24458, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07950>, (2018), Импакт-фактор 4.267.
25. С.И. Орешкин, Д.А. Музыченко, А.И. Орешкин, В.И. Панов, В.А. Яковлев, Р.З. Бахтизин, Исследование начальной стадии адсорбции фторированных фуллеренов $C_{60}F_{18}$ на поверхности Cu(001), Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 9, стр. 36-42, DOI: 10.1134/S0207352818090056, (2018).
S.I. Oreshkin, D.A. Muzychenko, A.I. Oreshkin, V.I. Panov, V.A. Yakovlev, R.Z. Bakhtizin, Study of the Initial Stage of Fluorinated $C_{60}F_{18}$ Fullerene Adsorption on the Cu(001) Surface, JOURNAL OF SURFACE INVESTIGATION, Vol. 12, Issue 5, pp. 866-871, <https://doi.org/10.1134/S1027451018050051>, (2018), Импакт-фактор 0.438.
26. Р.З. Бахтизин, А.И. Орешкин, Д.А. Музыченко, С.И. Орешкин, В.А. Яковлев, Атомно-масштабные исследования адсорбции молекул фторфуллеренов на поверхности твердых тел, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 1, стр. 28–37, DOI: 10.1134/S0207352819010037, (2019).
R.Z. Bakhtizin, A.I. Oreshkin, D.A. Muzychenko, et al., Studying the Adsorption of Fluorofullerene Molecules on the Surfaces of Solids at the Atomic Scale, JOURNAL OF SURFACE INVESTIGATION, Vol. 13, Issue 1, pp. 14-22, <https://doi.org/10.1134/S1027451019010038>, (2019), Импакт-фактор 0.438.
27. R. V. Belosludov, A. I. Oreshkin, S.I. Oreshkin, D.A. Muzychenko, H. Kato and D. V. Louzguine-Luzgin, The atomic structure of a bulk metallic glass resolved by scanning tunneling microscopy and *ab-initio* molecular dynamics simulation, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 816, 152680, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152680>, (2020), Импакт-фактор 4.355.

Список цитируемой литературы

- [1] *Balsano, Robert and Matsubayashi, Akitomo and LaBella, Vincent P.* Schottky barrier height measurements of Cu/Si(001), Ag/Si(001), and Au/Si(001) interfaces // AIP Advances. 2013. Vol. 3 No. 11. P. 112110.

- [2] *Detavernier, Christophe and Van Meirhaeghe, RL and Donaton, R and Maex, Karen and Cardon, Felix.* Ballistic electron emission microscopy study of barrier height inhomogeneities introduced in Au/n-Si Schottky contacts by a HF pretreatment // *Journal of applied physics*. 1998. Vol. 84. No. 6. P. 3226–3231.
- [3] *Novoselov, Kostya S and Geim, Andre K and Morozov, Sergei V and Jiang, D and Zhang, Y and Dubonos, Sergey V and Grigorieva, Irina V and Firsov, Alexandr A.* Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. 2004. Vol. 306. No. 5696. P. 666–669.
- [4] *Vogt, Patrick and De Padova, Paola and Quaresima, Claudio and Avila, Jose and Frantzeskakis, Emmanouil and Asensio, Maria Carmen and Resta, Andrea and Ealet, Bénédicte and Le Lay, Guy.* Silicene: compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon // *Physical review letters*. 2012. Vol. 108. No. 15. P.155501.
- [5] *Li, Linfei and Lu, Shuang-zan and Pan, Jinbo and Qin, Zhihui and Wang, Yu-qi and Wang, Yeliang and Cao, Geng-yu and Du, Shixuan and Gao, Hong-Jun.* Buckled germanene formation on Pt(111) // *Advanced Materials*. 2014. Vol. 26. No. 28. P. 4820–4824.
- [6] *Li, Wenbin and Kong, Longjuan and Chen, Caiyun and Gou, Jian and Sheng, Shaoxiang and Zhang, Weifeng and Li, Hui and Chen, Lan and Cheng, Peng and Wu, Kehui.* Experimental realization of honeycomb borophene // *Science bulletin*. 2018. Vol. 63. No. 5. P. 282–286.
- [7] *Gou, Jian and Kong, Longjuan and Li, Hui and Zhong, Qing and Li, Wenbin and Cheng, Peng and Chen, Lan and Wu, Kehui.* Strain-induced band engineering in monolayer stanene on Sb(111) // *Physical Review Materials*. 2017. Vol. 1. No. 5. P. 054004.
- [8] *Kou, Liangzhi and Chen, Changfeng and Smith, Sean C.* Phosphorene: fabrication, properties, and applications // *The journal of physical chemistry letters*. 2015. Vol. 6. No. 14.. P. 2794–2805.
- [9] *Aviram, Arie and Ratner, Mark A.* Molecular rectifiers // *Chemical physics letters*. 1974. Vol. 29. No.2. P.277–283.
- [10] *Bumm, LA and Arnold, Jamie Jon and Cygan, MT and Dunbar, TD and Burgin, TP and Jones, L and Allara, David L and Tour, James M and Weiss, PS.* Are single molecular wires conducting? // *Science*. 1996. Vol. 271. No. 5256. P.1705–1707.
- [11] *Lyding, Joseph W and Shen, T-C and Hubacek, JS and Tucker, JR and Abeln, GC.* Nanoscale patterning and oxidation of H-passivated Si(100)-2×1 surfaces with an ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope // *Applied physics letters*. 1994. Vol. 64. No.15. P. 2010–2012.
- [12] *Mo, Y-W and Savage, DE and Swartzentruber, BS and Lagally, Max G.* Kinetic pathway in Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001) // *Physical Review Letters*. 1990. Vol. 65. No. 8. P. 1020.

- [13] *Kida, A and Kajiyaama, H and Heike, S and Hashizume, T and Koike, K.* Self-organized growth of Fe nanowire array on $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)(2\times n)$ // Applied physics letters. 1999. Vol. 75.No. 4. P. 540–542.
- [14] *Jun, W Klement and Willens, RH and Duwez, POL.* Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys // Nature. 1960. Vol.187. No. 4740. P. 869.
- [15] *Northrup, John E. and Neugebauer, J. and Feenstra, R. M. and Smith, A. R.* Structure of GaN(0001): The laterally contracted Ga bilayer model // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. No. 15. P. 9932–9935.
- [16] *Kresse, G. and Furthmuller, J.* Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Computational Materials Science. 1996. Vol. 6. No. 1. P.15–50.
- [17] *Northrup, John E.* Energetics of GaAs island formation on Si(100) // Phys. Rev. Lett. 1989. Vol. 62. No.21. P. 2487–2490.
- [18] *Ashok, S. and Chevallier, J. and Akasaki, I. and Johnson, N.M. and Sopori, B.L.* Defect and impurity engineered semiconductors and devises // Material Research Society Symposiumn Proceedings. 1995. Vol. 378.
- [19] *Gale, T. and Totemeier, T.,* Smithells Metals Reference Book, 8-th Edition. 2004 // Elsevier Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford UK.