

Российская академия наук
Дальневосточное отделение

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ
АВТОМАТИКИ И ПРОЦЕССОВ УПРАВЛЕНИЯ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК 539.23 : 539.216.1
ВГК ОКП
№ госрегистрации 01201060700
Инв. №

УТВЕРЖДАЮ

Директор института,
академик РАН

_____ Кульчин Ю.Н.

« ____ » _____ 2012 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:

СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ НА
ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Государственный контракт от «9 » июня 2010 г. №П1284
в рамках ФЦП «Научные и научно- педагогические кадры инновационной России
2009-2013 годы»

Руководитель НИР,
старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.

_____ 25.10.12 Утас О.А.
подпись, дата

Владивосток 2012

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель, с.н.с., к.ф.-м.н.	<u>25.10.12</u> подпись, дата	Утас О.А. (Введение, раздел 1, раздел 2, Заключение)
Исполнители темы		
н.с., к.ф.-м.н.	<u>25.10.12</u> подпись, дата	Доценко С.А. (раздел 2)
м.н.с., к.ф.-м.н.	<u>25.10.12</u> подпись, дата	Рыжкова М.В. (раздел 2)

РЕФЕРАТ

Отчет 43 с., 9 рис., 14 источника.

НАНОСТРУКТУРЫ, САМООРГАНИЗАЦИЯ, УПОРЯДОЧЕННЫЕ МАССИВЫ, СТРУКТУРЫ ПОНИЖЕННОЙ РАЗМЕРНОСТИ, СВЕРХВЫСОКИЙ ВАКУУМ, АДСОРБАТЫ, ПОВЕРХНОСТЬ, ПОВЕРХНОСТНЫЕ ФАЗЫ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ, ФУЛЛЕРЕНЫ

Цель работы - получение новых научных результатов по направлению «Нанотехнологии и наноматериалы» в рамках мероприятия 1.3.1 Программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Процессы формирования структур и изучение их свойств проводились в контролируемых условиях сверхвысокого вакуума, при этом давление остаточной атмосферы в вакуумной камере составляло не более 2×10^{-9} Тор. Для приготовления исследуемых наноструктур использовались химически-чистые вещества высокой степени очистки (не менее 99,9%). Для создания структур использовались специфические особенности поверхностных процессов, таких как адсорбция, поверхностные химические реакции, локальная десорбция, осаждение металлов и полупроводников, включая явление самоорганизации, а также процессы в зоне воздействия локальными зондами. Разработанные методы обеспечили повторяемое получение наноструктур со следующей номенклатурой параметров:

- плотность атомных дефектов не более одного на 1000 нм^2 для монослоев адсорбата различной плотности на поверхности металлов и полупроводников;
- дисперсия размеров атомных кластеров в упорядоченных массивах не более 20 % от среднего размера кластера;
- длина одномерных атомных цепочек на поверхности металлов и полупроводников не менее 100 нм.

Методы исследования поверхности и формирующихся наноструктур включают в себя сканирующую туннельную микроскопию (СТМ), предназначенную для анализа морфологии, структурного устройства полупроводниковых поверхностей; дифракцию медленных электронов (ДМЭ) для исследования кристаллических структур и их эволюции в процессе формирования наноструктур на поверхности; четырехзондовый метод измерения проводимости, предназначенный для изучения электрических свойств полученных наноструктур и другие.

При исследовании наноструктур на поверхности металлов и полупроводников применялось математическое моделирование для изучения физических свойств объектов исследований (атомная и электронная структура, релаксация, динамика поверхности), компьютерное

моделирование процессов самоорганизации, построение теоретических моделей процессов самоорганизации атомных кластеров на поверхности полупроводников.

В результате выполнения проекта в рамках НИР были проведены следующие исследования низкоразмерных наноструктур на поверхности полупроводников:

1. Подготовлен аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований.

2. Было проведено изучение адсорбции фуллеренов C₆₀ на поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$. На поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ были получены островки фуллеренов C₆₀ двух типов, различающиеся углом разориентации 0° и 19°. На поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ были сформированы массивы идентичных островков состоящих из 37 фуллеренов.

3. Приведены сведения о результатах реализации в 2012 г. индикаторов федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

4. Подготовлена презентация результатов по этапу № 6 в формате Microsoft PowerPoint.

Разработанные в результате проведения НИР методы приготовления исходной поверхности с требуемой морфологией и реконструкцией, а также управления её химической активностью и электронными свойствами путём контролируемого формирования низкоразмерных систем заданного состава и атомной структуры будут иметь важное практическое значение. Результаты работы можно считать научно-техническим заделом по технологии формирования структур атомного масштаба с использованием самоорганизации атомов адсорбатов на поверхности полупроводниковых кристаллов в условиях сверхвысокого вакуума. Такие системы могут быть использованы как элементы памяти, активные элементы интегральных схем и межсоединений для твердотельной наноэлектроники. Научные результаты, экспериментальные методы, методики исследований могут найти применение при разработке учебных пособий, методических материалов, которые могут быть использованы в учебном процессе в рамках специальности «Нanomатериалы».

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	9
1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I-V этапах.....	11
2. Аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований.....	15
3. Результаты теоретических исследований.....	17
4. Рекомендации по использованию результатов проведенных НИР	29
5. Публикации по результатам НИР	31
<i>5.1 Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию</i>	<i>31</i>
<i>5.2 Копии статей</i>	<i>33</i>
6. Заключение.....	42
Список использованных источников	43

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем отчете о НИР использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 7.1-2003 – Список использованной литературы

ГОСТ 7.32 – 2001 – оформление отчёта о НИР

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие термины с соответствующими определениями:

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие обозначения и сокращения:

КТ – комнатная температура

ПФ – поверхностная фаза

СТМ – сканирующая туннельная микроскопия

МС – монослой

СВВ – сверхвысоковакуумный

СТС – сканирующая туннельная спектроскопия

МК – магические кластеры

ВВЕДЕНИЕ

Рост исследований в области нанотехнологий во многом связан с теми проблемами, которые ставила перед учеными и инженерами интенсивно развивающаяся технология кремниевой электроники. Увеличение мощности вычислительных приборов, их быстродействия, уменьшение стоимости - все эти задачи требовали всё более точных инструментов. До сих пор, для решения данных задач использовались технологии литографии – подход "сверху-вниз", в рамках которого различными технологическими ухищрениями удавалось уменьшать размеры существующих кремниевых чипов. Успех данного подхода хорошо иллюстрирует "закон Мура": последние 30 лет, каждые 18-24 месяца число элементов в чипе удваивалось. Однако, предполагается, что данный подход достиг своего физического предела. Это связано с тем, что при достаточно малых размерах функциональных элементов такие факторы, как квантовое туннелирование, чрезмерная диссипация энергии, флуктуация концентрации примесных атомов, начинают играть не последнюю роль. Всё это стало причиной поиска альтернатив нынешней технологии микроэлектроники, одной из которых является молекулярная электроника.

Технологии молекулярной электроники предполагают использование подхода "снизу-вверх", когда создание структурных элементов цепи происходит путем самосборки их из молекул. Электронные свойства, структура, морфология, состав, размер и т.д. молекул как строительных блоков может при этом варьироваться в широких пределах. Помимо решения задачи получения молекул с заданными свойствами, которая лежит скорее в области химического синтеза, для реализации технологии молекулярной электроники необходимо изучить изменения, которые происходят в молекулах и подложке при их объединении в комплекс, при внесении функционального интерфейса, электрических контактов, при протекании тока, при приложении внешних сил и т.д. Такие исследования помогут выработать необходимые основные принципы для строительных блоков молекулярной электроники. Наконец, для конечной реализации парадигмы "снизу-вверх" необходимо разработать методы для организации молекулярных блоков и структурных элементов на масштабах различного размера. Это включает в себя не только упорядочение строительных блоков в плотноупакованный взаимосвязанный массив, но и сохранение проектной архитектуры предполагаемого устройства с необходимыми промежутками и связями между элементами.

Ввиду возможности использования хорошо развитых кремниевых технологий, поверхность кремния является перспективным кандидатом для использования в качестве интерфейса при создании молекулярных структур. Некоторым препятствием здесь служит большое количество химически активных ненасыщенных связей на поверхности кремния, что зачастую приводит к диссоциации молекул при адсорбции и образованию плохоупорядоченных

слоев. Модификация поверхности кремния с помощью формирования на ней субмонослойных металлических слоев приводит к снижению плотности оборванных связей, что частично или полностью решает данную проблему. Кроме того, при такой реконструкции значительно меняются физические и химические свойства поверхности, что дает еще один способ для направления процессов самоорганизации молекул.

Молекулы фуллеренов выглядят перспективными кандидатами в качестве строительного блока при разработке технологии молекулярной электроники. Это связано с высокой стабильностью, степенью симметрии, способности к самоорганизации данных молекул, а также богатым набором электронных свойств, которые могут быть изменены путем легирования данных молекул.

В рамках данного проекта на 6 этапе, было изучена адсорбция фуллеренов C_{60} на поверхностные фазы системы Au/Si(111): Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au, Si(111)- h - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In).

Основанием для проведения НИР, выполняемой в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», является Государственный контракт от «09» июня 2010 г. № П1284.

Исполнитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН (г. Владивосток).

1. АННОТИРОВАННАЯ СПРАВКА ПО НАУЧНЫМ РЕЗУЛЬТАТАМ НИР, ПОЛУЧЕННЫМ НА I-V ЭТАПАХ

Поиск и изучение новых низкоразмерных материалов, которым был посвящен данный проект, является актуальной задачей, т.к. такие материалы в будущем могут быть использованы для создания новой элементной базы нанoeлектроники. Для решения этой задачи в условиях сверхвысокого вакуума на поверхности монокристаллического кремния был сформирован ряд систем с пониженной размерностью. Формирование таких систем, проводилось путем нанесения различных адсорбатов на поверхность кремния при различных температурах. В этом проекте была исследована структура этих систем и влияние условий их формирования на их структурные и физические свойства.

На первом этапе была рассмотрена атомная структура поверхностной реконструкции $\text{Si}(100)c(2 \times 6)\text{-Ag}$. Для определения атомного строения реконструкции $\text{Ag}/\text{Si}(100)\text{-}c(6 \times 2)$ использовались результаты исследований сканирующей туннельной микроскопии, и расчеты в рамках теории функционала плотности. Был предложен ряд структурных моделей схожих по строению с реконструкцией $\text{Si}(100)$, включающих ряды Si димеров, разделенных желобами. Проверка стабильности около двадцати систем с покрытием Ag лежащим в интервале от $1/6$ до 1 МС позволила сократить число вероятных моделей до 4. Две из них отнесены к свойственным «нормальной» реконструкции $\text{Ag}/\text{Si}(100)\text{-}c(6 \times 2)$, тогда как другие две к дефектно-формируемым вариантам. Последние наблюдались в областях рядом дефектами и доменными границами и демонстрировали периодичность 3×2 . Сравнение результатов расчетов с экспериментальными СТМ изображениями показало, что реконструкция подложки $\text{Si}(100)$ стабильна, а подсистема серебра эластична благодаря присутствию слабосвязанных мобильных атомов Ag.

В качестве массива нульмерных квантовых точек в этом проекте была взята система $\text{Si}(100)4 \times 3\text{-In}$. Эта система является одной из немногих систем, в которой наблюдается массив хорошо упорядоченных одинаковых атомных кластеров. На данный момент, известно атомарное строение кластеров в этой системе, ученые исследовали их электрические свойства. Уже научились изменять структуру и свойства этих кластеров путем добавления в них атомов свинца или индия. Понимание этих механизмов формирования массива кластеров позволит более широко управлять ростом этой структуры и как следствие влиять на ее свойства.

На втором этапе исследований по проекту мы применили статистический анализ для объяснения закономерностей в распределении кластеров в системе $\text{In}/\text{Si}(100)$ при низких покрытиях In. Сравнивая экспериментальные распределения со случайными распределениями, полученными моделированием методом Монте-Карло обнаружили, что внутри ограниченной зоны вокруг уже сформированного кластера вероятность образования нового кластера сильно отличается от случайной вероятности. А именно, некоторые положения внутри зоны оказались

значительно предпочтительнее для образования кластеров, в то время как в других местах образование кластеров подавлено. Энергетическая природа данного явления была подтверждена расчетами.

Проведен статистический анализ пространственного распределения 4×3 -In поверхностных магических кластеров на поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$ при низких покрытиях In (0.04 – 0.09 МС) для выяснения явления взаимодействия в зарождении кластеров. Было обнаружено, что сформировавшийся кластер влияет на рельеф потенциала окружающей его поверхности, таким образом влияя на формирование последующих кластеров. Количественное рассмотрение показало, что в границах зоны воздействия кластера существуют такие взаиморасположения, что вероятность зарождения кластеров в этих точках либо выше вероятности случайного зарождения (в 1.5 или в 2.5 раза), либо ниже (в 5 или 1.5 раза). Расчеты согласно теории функционала плотности показали, что наиболее предпочтительные взаиморасположения характеризуются наиболее низкой энергией.

Одними из перспективных материалов для создания различных устройств в спинтронике (инжекторов спин-поляризованных электронов, фильтров или проводников таких носителей) являются магнитные полупроводники на основе $3d$ - или $4f$ -металлов, особенно марганца. В последнее время появился ряд теоретических работ, посвященных исследованию магнитных полупроводников Si/Ge, Si и Ge, легированных атомами Mn, а также влиянию других n - и p -примесей на магнитные свойства атомов марганца в этих магнитных полупроводниках.

Поэтому, исследование системы Mn/Si имеет большое значение, как для фундаментальной науки, так и с прикладной точки зрения, как возможный материал — кандидат для использования в спинтронике. Предполагалось, что добавление некоторого элемента в систему Mn/Si(111) будет способствовать формированию упорядоченных Mn—Si структур на поверхности кремния. В качестве многообещающего кандидата для достижения этой цели мы рассматривали золото, так как уже было доказано, что реконструкции Au/Si(111) крайне чувствительны к малым количествам чужеродных атомов.

Так исследования, проведенные на III этапе с помощью сканирующей туннельной микроскопии показали, что, в зависимости от условий роста, пленки MnSi на Si(111) могут формироваться с разным поверхностным терминованием. Помимо обычной $\text{MnSi/Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ поверхности, которая, как известно, является Si-терминированным четверным слоем со структурой $B20$ (структура объемного MnSi соединения), поверхность нового типа может быть сформирована в условия роста пленки MnSi при недостатке Si. Данная поверхность также имеет периодичность $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, но по-другому выглядит на СТМ изображение, и предположительно является тем же четверным слоем, у которой отсутствует самый верхний Si слой. Следовательно, такая структура должна быть терминована слоем марганца. Разница в структуре поверхностей

проводит к огромной разнице в их поверхностных свойств, как было обнаружено при осаждении некоторых элементов на эти поверхности. Например, значение коэффициента поверхностной диффузии атомов Au отличается для этих поверхностей на, приблизительно, четыре порядка.

В рамках данного проекта на 4 этапе, посвящённом адсорбции Mn на реконструкции Au/Si(111), мы показали возможность формирования новых упорядоченных структур 8×2 , 10×2 и $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$.

Методом сканирующей туннельной микроскопии были изучены явления, возникающие в результате адсорбции менее 0,1 монослоя Mn на реконструкции Au/Si(111). Было обнаружено, что небольшое количество Mn разрушает первоначальные реконструкции 5×2 -Au и $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ и приводит к образованию новых упорядоченных структур 8×2 , 10×2 и $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$, которые в принципе являются реконструкциями Au/Si(111), разбавленные атомами Mn. Концентрация Mn в данных структурах очень маленькая и составляет один или два атома на элементарную ячейку, то есть колеблется от 0,012 до 0,1 МС Mn. Сканирующая туннельная спектроскопия показала, что реконструкция $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ является металлической, в то время как структуры 8×2 и 10×2 демонстрируют полупроводниковые свойства. Данные реконструкции в дальнейшем могут быть использованы как возможные прототипы для создания низкоразмерных разбавленных магнитных полупроводников.

Для исследования свойств наноструктур, также как и для их технологического применения, крайне желательно, чтобы данные структуры присутствовали на поверхности не в единичных экземплярах, а в качестве массива идентичный наноструктур строго одинакового атомного состава. Определенные успехи в получении таких монодисперсных массивов были получены посредством самоорганизации атомов в магические кластеры (кластеры, состоящие из определенного числа атомов, обладающие высокой стабильностью по сравнению с другими на данной поверхности). Стабильность данных кластеров, вызванная локальным минимумом энергии Гиббса кластера при определенном числе атомов как функции его размера, склоняет процесс самоорганизации островков к термодинамически выгодным магическим размерам. В сравнении со случаем магических кластеров в свободном пространстве, минимизация энергии магических кластеров на поверхности является более сложным процессом, включающим в себя не только взаимодействие частица-частица, но и взаимодействие частица-поверхность, также как тонкий баланс между этими взаимодействиями.

В отличие от магических кластеров, состоящих из атомов, молекулярные магические кластеры не изучены. И, хотя адсорбция различных молекул на различные поверхности часто становится областью научного поиска, изучение стабильности получаемых структур, как функции размера, не было объектом системного исследования. Использование C_{60} как прототипа для

изучения формирования молекулярных магических кластеров является привлекательным в силу их компактности и высокой симметрии.

Одним из способов способствования самоорганизации частиц в большие островки и в то же время уменьшения их дисперсии по размерам является использование шаблонных поверхностей. В данной работе в качестве подложки рассматривалась поверхность $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$. Были проведено численное плоских островков фуллеренов C_{60} на поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$.

В основу наших расчетов на V этапе проекта мы положили несколько принципов: шаблонная структура образует потенциальный рельеф, в котором лежат адсорбированные фуллерены; адсорбированные фуллерены не меняют потенциальный рельеф шаблонной структуры; фуллерены располагаясь в потенциальном рельефе шаблона стремятся занять энергетически наиболее выгодные места (места с наименьшим потенциалом); энергия связи между фуллеренами такова, что они образуют на поверхности фрагменты монослойного фуллерита.

Наши расчеты показали, что наиболее выгодный угол поворота фуллеритового островка зависит от размера и формы островка. Так компактным островкам (форма которых близка к кругу или к правильным выпуклым многоугольникам) крупнее 125-150 фуллеренов C_{60} выгоднее повернуться относительно исходной подложки на угол в 19° , так их потенциальная энергия минимальна.

Для островком меньшего размера или невыпуклой формы оптимальным становится угол поворота в 0° . Также на таких островках виден ярко выраженный муар. Элементарной составляющей этого муара является островок размером в 37 фуллеренов, причем центральный фуллерен в таком островке лежит на невыгодном месте - над тримером атомов золота.

Наши расчеты показали, что в зависимости от соотношения энергии связи фуллерен-фуллерени и энергии связи фуллерен-подложка при больших покрытиях могут формироваться два типа островков: 1 -островки имеющие компактную форму и повернутые относительно подложки на угол в 19° или 2 - островки повернутые на 0° и форма которых кратна 37-островкам. Данные выводы подтверждаются на эксперименте в работах Матецкого А.В. и соавторов [18].

Согласно нашим расчетам наиболее привлекательным кандидатом для формирования массива идентичных островков является островок состоящий из 37 фуллеренов. Поэтому можно подобрать такие условия роста (скорость температуру и т.д.) фуллереновых островков на поверхности $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$, при которых в условиях термодинамического равновесия на поверхности будут сформированы массивы островков имеющих правильную шестигранную форму и состоящих из 37 фуллеренов.

2. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ О ПРОВЕДЕНИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На VI этапе исследований расчеты были подтверждены экспериментальными исследованиями самоорганизации фуллеренов C_{60} в островки магических размеров и формы. На поверхности $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ были получены островки фуллеренов C_{60} двух типов, различающиеся углом разориентации 0° и 19° . На поверхности $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ были сформированы массивы идентичных островков состоящих из 37 фуллеренов.

На данном этапе исследований при изучении адсорбции C_{60} на поверхности $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au, модифицированной In, мы обнаружили, что при определенных условиях наблюдается преимущественное формирование островков C_{60} выделенного размера и формы. В частности, были сформированы массивы, в которых до 80% составляли идентичные гексагональные островки, содержащие ровно 37 фуллеренов.

Подготовка поверхности (Au,In)/Si(111) заключалась в осаждении In на поверхность $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au при комнатной температуре с последующим отжигом при $\sim 550^\circ C$, в результате чего с нее полностью удаляются доменные стенки, характерные для исходной поверхности. При этом, атомное строение фазы $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au сохраняется, а около 0,15 моноатомного слоя In, оставшегося на поверхности, образует двумерный газ подвижных адатомов, который может быть заморожен при охлаждении до ~ 110 K.

При осаждении C_{60} на охлажденную поверхность происходит формирование массива островков C_{60} , имеющих произвольный размер и форму. Если этот массив нагреть до комнатной температуры, то средний размер островков становится больше, а они приобретают более правильную («кристаллическую») форму. Можно выделить два типа островков в зависимости от ориентации массивов C_{60} внутри них: ряды C_{60} могут быть ориентированы либо вдоль основных кристаллографических направлений поверхности Si(111), либо составлять с ними угол $19,1^\circ$. Островки последнего типа (с рядами, повернутыми на $19,1^\circ$) более крупные и не имеют выделенных размеров. Островки первого типа (с рядами вдоль основных кристаллографических направлений) имеют форму либо одного шестиугольника, либо нескольких шестиугольников, перекрывающих друг друга. Характерной особенностью этих островков является то, что в центре каждого шестиугольника находится фуллерен, который имеет более яркий контраст на СТМ изображении. Как было установлено, эти «яркие» фуллерены C_{60} располагаются точно над тримерами Au подложки $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au и в более крупных массивах C_{60} образуют двумерную решетку с периодом $\sqrt{19}\times\sqrt{19}$ внутри молекулярного слоя.

В ходе отжиг массива при комнатной температуре островки C_{60} непрерывно меняют свой размер и форму из-за активного обмена фуллеренами через подвижный двумерный молекулярный газ C_{60} . Эти наблюдения отражают общую закономерность, что наибольшую стабильность

проявляют именно островки, содержащие 37 C_{60} , и в результате длительного отжига при комнатной температуре формируется массив, в котором островки из 37 C_{60} составляют около 80% всех островков.

Кроме островков, о которых говорилось выше, наблюдался целый набор метастабильных островков C_{60} . В частности, на ранних стадиях укрупнения островков (т.е. при быстром нагреве до комнатной температуры и коротком отжиге) формировались небольшие магические островки. Все эти островки исчезают при последующем отжиге. В формирующихся массивах иногда присутствуют островки, характерной чертой которых является отсутствие яркого фуллерена в центре шестиугольника. Наиболее распространены островки из 36 C_{60} , т.е. магические островки из 37 C_{60} , в которых центральный фуллерен отсутствует.

Для анализа причин, по которым островки определенного размера и формы демонстрируют повышенную стабильность, удобно представить формирование островков как заполнение фуллеренами адсорбционных положений, имеющих различную энергию. Наиболее невыгодные – это места над тримерами Au, образующие двумерную решетку с периодом $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$. Соседние с этими местами положения более выгодны, чем наиболее невыгодные, но менее выгодны, чем все остальные положения. Формирование магических островков обусловлено двумя эффектами: стремлением минимизировать длину границы островков (предпочтительными являются островки с компактной формой) и стремлением минимизировать число C_{60} , занимающих невыгодные положения. При этом, последний эффект является доминирующим, обуславливая, в частности, формирование некомпактных островков, содержащих 19 и 36 C_{60} .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ.

Самоорганизация фуллеренов C_{60} в островки магических размеров и формы, вызванная динамической муарной структурой.

Для исследования свойств наноструктур, также как и для их технологического применения, крайне желательно, чтобы данные структуры присутствовали на поверхности не в единичных экземплярах, а в качестве массива идентичный наноструктур строго одинакового атомного состава. Определенные успехи в получении таких монодисперсных массивов были получены посредством самоорганизации атомов в магические кластеры (МК – кластеры, состоящие из определенного числа N_m частиц, обладающие высокой стабильностью по сравнению с другими на данной поверхности) [1-9]. Стабильность данных кластеров, вызванная локальным минимумом энергии Гиббса кластера при N_m как функции его размера [4], склоняет процесс самоорганизации островков к термодинамически выгодным магическим размерам. В сравнении со случаем МК в свободном пространстве [10], минимизация энергии МК на поверхности (МКП) является более сложным процессом, включающим в себя не только взаимодействие частица-частица, но и взаимодействие частица-поверхность, также как тонкий баланс между этими взаимодействиями.

В отличие от МКП, состоящих из атомов, молекулярные МКП не изучены. И, хотя адсорбция различных молекул на различные поверхности часто становится областью научного поиска, изучение стабильности получаемых структур, как функции размера, не было объектом системного исследования. Использование C_{60} как прототипа для изучения формирования молекулярных МКП является привлекательным в силу их компактности и высокой симметрии. Так как C_{60} обычно выступают в качестве акцептора при взаимодействии с другими молекулами, атомами и поверхностью [11], такое исследование также проливает свет на возможные способы применения C_{60} -МКП при создании наноразмерных устройств.

Чтобы способствовать самоорганизации частиц в большие островки и в то же время уменьшить их дисперсию по размерам, в качестве подложек используют поверхности с негомогенными адсорбционными позициями. Например рассмотренные ранее поверхности $Au(111)22\times\sqrt{3}$ [12, 13], вицинальные $Au(788)$ [13] и $Au(11\ 12\ 12)$ [14] обладают надежными позициями адсорбции и потенциальными ямами для агрегации адсорбированных частиц. В данных работах однако не удалось значительно изменить дисперсию островков по размерам. Использование гораздо более топографически гомогенной поверхности $Si(111)-h-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-(Au,In)$, казалось бы также не позволит решить данную задачу. Однако далее будет показано как муарная структура и потенциальное поле, ей соответствующее, выступают направляющей силой при процессах самоорганизации C_{60} в островки и дальнейшего дозревания этих островков.

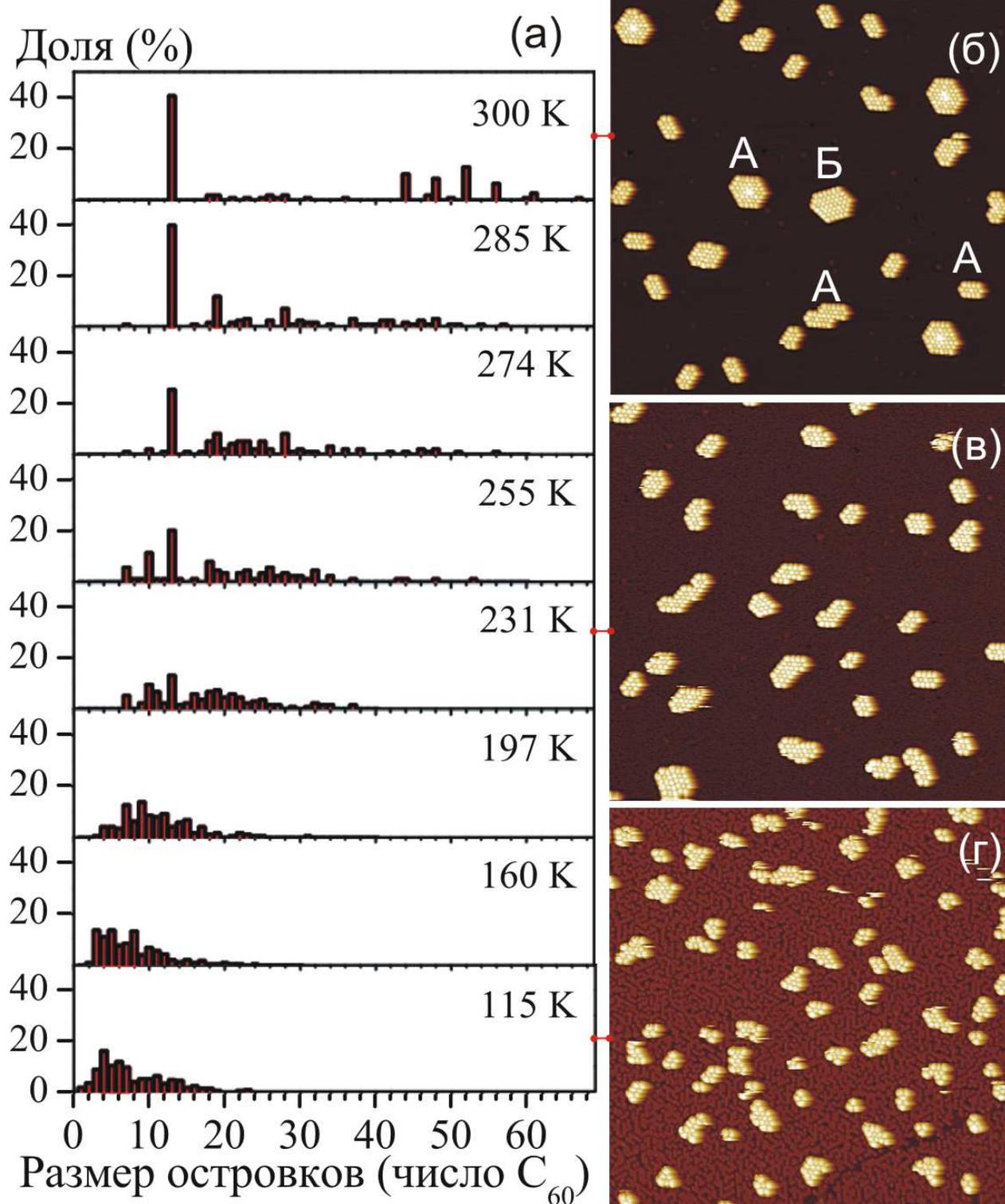


Рисунок 1 - (а) – Распределение островков по размерам в зависимости от температуры, в процессе нагрева исходного массива C_{60} ($0.055 MC_{60}$), напыленного на $h\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In) при 115 К. (б, в, г) – СТМ изображения ($85\times 85 \text{ нм}^2$) массивов для соответствующих температур, указанных на гистограммах (а). Буквами А и Б обозначены островки разных фаз, ряды в которых (направление обозначено белыми линиями) развернуты на 0° и 19.1° соответственно.

На рисунке 1 (г) представлено СТМ изображение массива фуллереновых островков различных размеров и форм, образованного при напылении C_{60} (0.055 MC_{C60}) на $h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ при 115 К. Последующий отжиг вплоть до КТ (рис. 1 (в,б) приводит к укрупнению островков и появлению правильных кристаллических форм. Направление фуллереновых рядов внутри островков как и для случая пленок может или совпадать с основным кристаллографическим направлением Si(111) (такие островки обозначены буквой "А" на рисунке 1, или быть развернутым на 19.1° ("Б"). Изменение размеров островков в процессе отжига иллюстрирует серия гистограмм распределения островков по размерам на рисунке 1(а). Распределение островков после напыления (гистограмма для 115 К) представлено широким пиком с размером среднего островка ~ 7.6 . Совершенно иначе выглядит распределение островков после отжига (гистограмма для 300 К), где распределение выглядит дискретным с острым пиком при $N=13$ и серией пиков при $N=44\text{--}54$. Следует отметить, что последующий отжиг до температур выше 380 К, приводит к исчезновению островков А типа, оставляя на поверхности только крупные островки фазы Б, которая по видимому является более стабильной при данных условиях.

Увеличение исходной концентрации фуллеренов до 0.11 MC_{C60} (рис.2 (а), серая гистограмма распределения островков по размерам на (б) представленная широким пиком со средним островком в ~ 15 и отжиг при КТ в течение 2 часов приводит к преобладанию островков двух групп: 37-44 и 70-80 (черная гистограмма с двумя сериями дискретных пиков на рис. 2 (б)). Эти островки магических размеров имеют характерную гексагонов или перекрывающихся гексагонов с яркими пятнами из 1-3 фуллеренов в центре каждого гексагона (рис.2 в). Данные пятна выглядят яркими как на СТМ изображениях заполненных так и незаполненных состояний, то есть вероятно фуллерены их образующие находятся на 0.1-0.2 нм выше окружающих.

На рисунке 3 представлены СТМ изображения нескольких кластеров и островков, полученных при различных условиях. Видно, что ни кластеры сформированные при 115 К (рисунок 3а), ни небольшие островки (3б), сформированные после нагрева до КТ не имеют ярких пятен, которые имеются на более крупных островках (3в), полученных после двухчасового прогрева при КТ. Эти яркие пятна напоминают муарную структуру рассмотренную ранее для массивов C_{60} , выращенных на $h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$. Хорошо видно, что при наложении гексагонального островка (37-мер) на домен с решеткой $\sqrt{19}\times\sqrt{19}$, используя яркие пятна в качестве ориентира, 37-мер будет практически полностью заполнять область состоящую из 6 равносторонних треугольников, каждый из которых образован 3мя яркими пятнами.

Такое же наложение островка из двух перекрывающихся гексагонов (69)-мер) будет практически полностью заполнять область из 10 равносторонних треугольников. Таким образом, форму в виде гексагонов и яркие пятна в центре каждого гексагона можно считать характерной чертой островков, поэтому мы будем далее относить островки фазы А не содержащие ярких пятен,

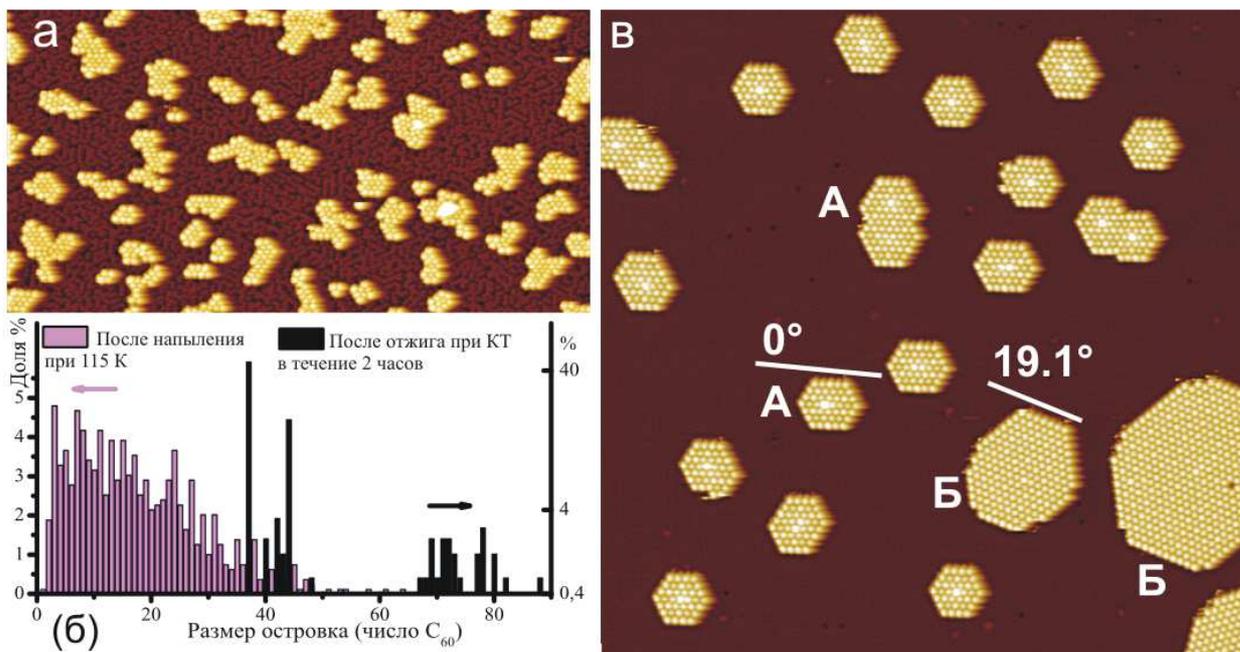


Рисунок 2 - Эволюция размер и форм островков C₆₀ (0.11 MC₆₀) на $h\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In) при нагреве. (а) C₆₀, напыленные при 115 К, образуют островки различной формы и размера, которые после отжига при КТ в течение 2 часов (в) становятся среднего размера и приобретают компактную гексагональную форму. (б) Распределение островков по размерам для (а) – красная (серая) гистограмма и (в) – черная.

содержащие одно и два к 0-ому, 1-ому и 2-ому поколению островков соответственно, и так далее для более крупных островков.

При наложении островков, приведенных на рисунке 3(б), на домен на рисунке 3(д), «блок» (13-мер), «бумеранг» (19-мер) и «молния» (30-мер) будут занимать области состоящие из 2, 3 и 4 треугольников соответственно. При этом яркие пятна определяют границы, вне которых добавление фуллерена к островку выглядит энергетически затратным. Интересно также то, что островки в виде «молнии» и «бумеранга» изгибаются, обходя яркие пятна, что также указывает на то, что добавление фуллеренов в эти позиции энергетически не выгодно. Некомпактная геометрия островков на рисунке 3(б), как например отношение сторон 3:5 для «блока», также предполагает существование некоторой силы, заставляющей C₆₀ самоорганизовываться таким необычным образом.

СТМ наблюдения за массивом во время отжига при КТ показало, что островки обмениваются фуллеренами. В качестве примера на рисунке 4(а, б, в) показано, как 48-мер вначале становится 44-мером, а затем 37-мером. В то же время 37-мер сохраняет свои размеры и форму, что указывает на то, что он стабильнее 48-меров и 44-меров, которые как и он относятся к островкам 1-го

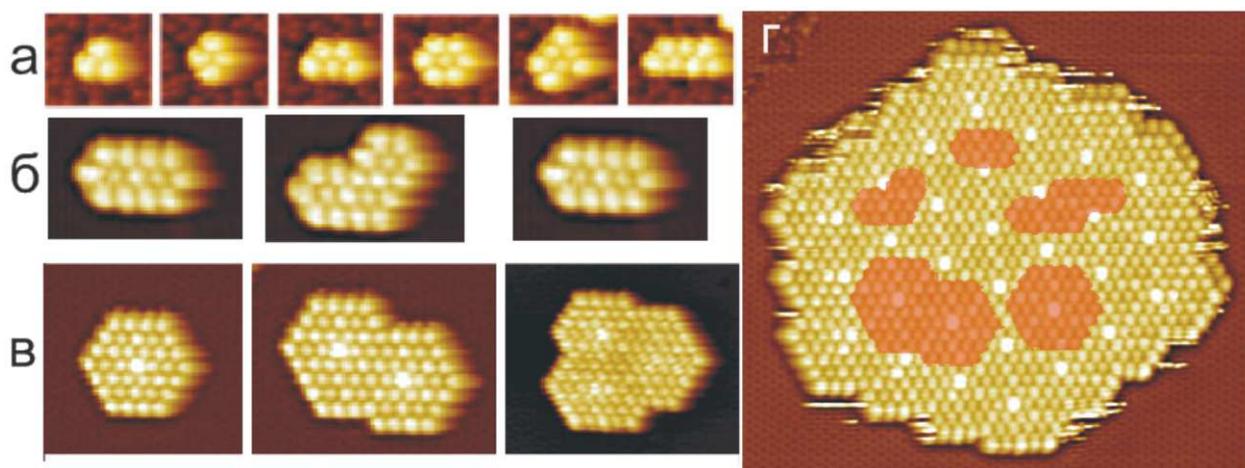


Рисунок 3 - Типичные островки $C_{60}/h-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-(Au,In)$, наблюдаемые в эксперименте. (а) Кластеры, наблюдаемые при напылении при 115 К: 3-мер, 4-мер, 5-мер, три вида 7-мера, – то что только небольшая часть 7-меров имеет компактную форму шестигранника, указывает на то что теперь компактная форма не является предпочтительной. (б) Маленькие островки наблюдаемые после отжига до КТ: 13-мер – "блок", 19-мер – "бумеранг", 30-мер – "молния". (в) Средние островки наблюдаемые после отжига до КТ, состоящие из гексагона или перекрывающихся гексагонов и содержащие 1, 2 и 3 ярких пятна внутри соответственно. (г) Большой островок фазы, образованный при напылении C_{60} на $h-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-(Au,In)$ при КТ, с муарной структурой. Изображения маленьких (13-мер, 19-мер, 30-мер) и средних островков наложены на данный островок в виде более темных областей.

поколения. Как показано на гистограмме на (рис.4 г) после непродолжительного отжига (30 минут) массив состоит преимущественно из 48-меров, и во-вторых из 44-меров и 52-меров. После 24-часового отжига, 37-меры становятся преобладающим видом, при этом сохраняется заметная доля 44-меров. Спустя 48 часов, система становится практически монодисперсной в которой 37-меры составляют около 80% всех островков, что хорошо видно на STM изображении на рисунке 4(д). Так как 37-мер состоит ровно из 2220 атомов углерода, данная система состоит из монодисперсного (с атомной точностью) ансамбля поверхностных магических кластеров беспрецедентно большого размера.

Рассмотренная выше эволюция является совершенно не типичной для процесса дозревания, который обычно протекает с монотонным смещением максимума распределения по размерам в область больших островков. Здесь же система начинает с максимумом около 44 C_{60} , а затем дозревает до меньшего значения в 37 C_{60} . Всё это указывает на то, что энергия Гиббса, как функция размера островка, имеет глубокий и широкий минимум с центром на 37 и простирающийся вплоть до 52. В зависимости от покрытия фуллеренов, условий напыления и процессов нагрева максимум распределения может превысить значения для минимума энергии Гиббса,

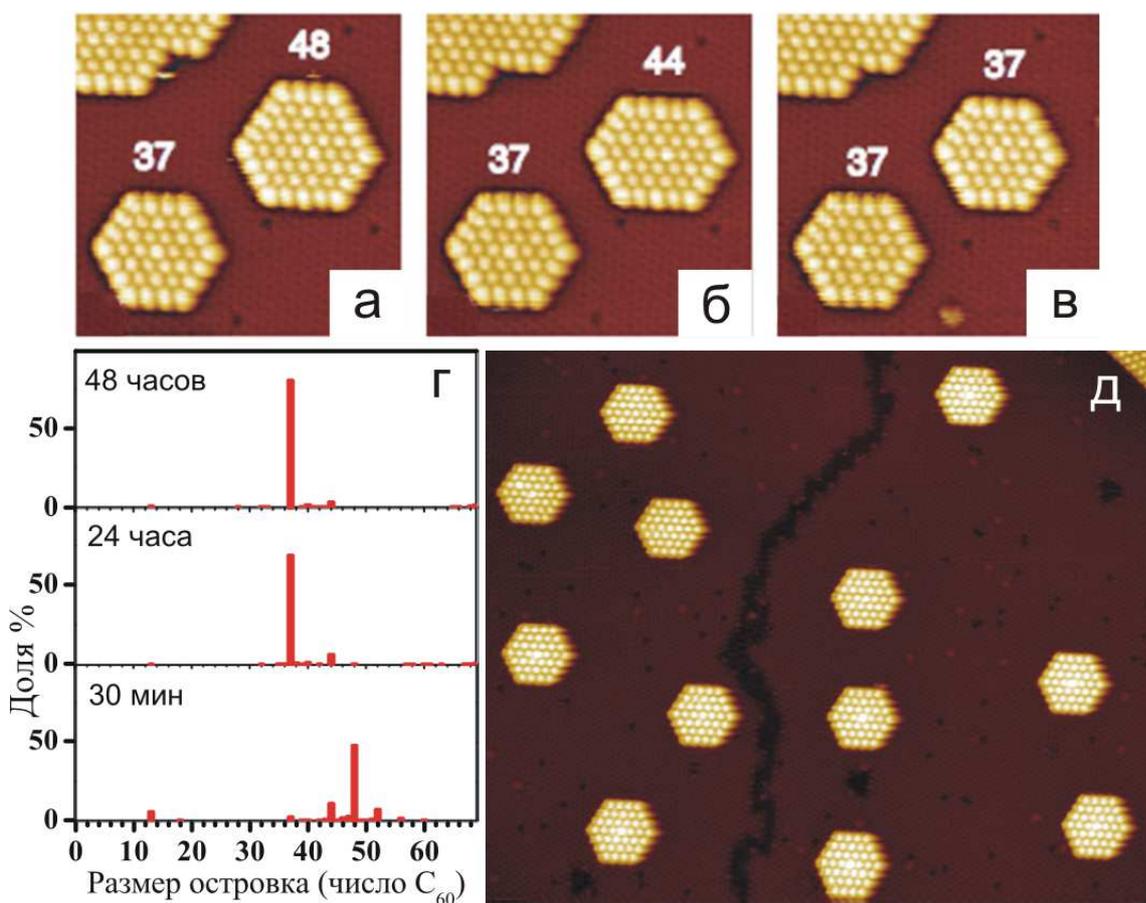


Рисунок 4 - Исключительное дозревание островков до 37-меров: (а)-(в) Серия из трех СТМ изображений ($175 \times 175 \text{ \AA}^2$), иллюстрирующая эволюцию менее стабильных 48-мера и 44-мера в 37-мер в процессе отжига при КТ. (г) Серия распределений островков по размерам в процессе отжига при КТ. Сразу после создания большинство островков первого поколения имеют большие размеры чем 37-мер (30 мин.), однако продолжительный отжиг приводит к их переходу в стабильные 37-меры. (д) СТМ изображение ($750 \times 630 \text{ \AA}^2$), на котором представлен массив 37-меров, образовавшийся после 48 часов отжига.

который однако заставит в конечном счете большинство островков первого поколения вернуться энергетически выгодному числу в 37 фуллеренов.

Как уже указывалось выше для фазы $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$, яркие пятна соответствуют фуллеренам лежащим над золотыми тримерами. Наложение сетки $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ на 37-мер показало, что для него это условие сохраняется (рис. 5 (а)). То есть островки, например 0-ого поколения избегают того чтобы фуллерены, их составляющие, находились прямо над тримерами золота, когда же это не возможно из-за размеров, как для 37-мера, происходит занятие невыгодного положения. Некоторым подтверждением невыгодности положения над тримером служат иногда встречающиеся 36-меры с вакансией в центре (рис. 5 (б)).

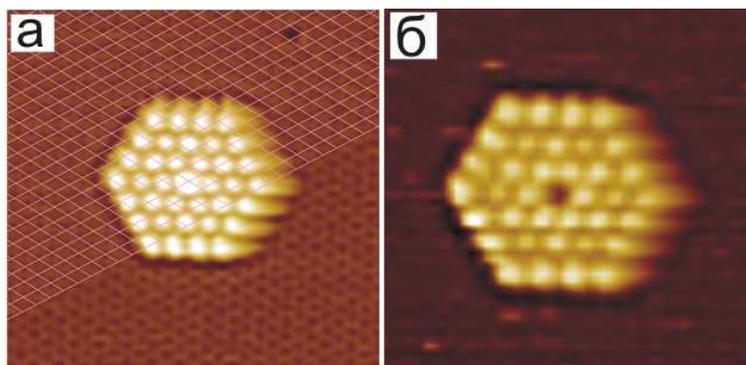


Рисунок 5 - (а) Согласно наложенной сетки $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, яркий фуллерен располагается над золотым тримером (темная ямка в $h-\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In)). (б) Существование 36-меров, крайне не выгодной формы, по всей видимости стало возможным из-за того, что позиция фуллерена над тримером золота крайне не выгодна.

Необычное поведение островков при дальнейшем росте иллюстрирует график на рисунке 6 (а). На данном графике представлен рост островка от 1-ого до 10-ого поколения. Сам рост при этом происходит ступенчато через последовательное формирование новых гексагонов. Для лучшей визуализации данного необычного ступенчатого роста, на графике также приведена производная размера островка (серая линия) как функции времени напыления. Минимумы скорости роста соответствуют здесь окончанию формирования оболочки гексагона и началу инкубационного периода для роста островка следующего поколения. Максимумы – интенсивному заполнению новой оболочки, когда занятие соответствующего ей невыгодного положения над тримером золота произошло.

На рисунке 6 (б) детально представлен три состояния роста островка 2-ого поколения до 3-его. Наиболее интересным здесь является распространение островка на свободную область, занятие положения над тримером при этом избегается («2»). В конце концов невыгодное положение становится занятым и процесс формирования островка нового поколения можно считать завершенным («3»). Такое же анизотропное распространение островка на новую территорию показано на рисунке 6 (в), где представлен островок в состоянии между 1-ым и 2-ым поколением. В то же время занятие новой оболочки может протекать несколько иным образом, как показано на рисунке 6 (г). Видно, что когда две соседние гексагональные ячейки заполняются полностью, то при определенной конфигурации островка в периметре островка образуется крупная впадина (верхний угол «1»), мобильные C_{60} могут преодолеть потенциальный барьер и заполнить эту впадину, заняв энергетически невыгодные места и дав старт быстрому заполнению новой ячейки («2»).

Чтобы подтвердить то, что адсорбционное положение C_{60} над тримером золота является энергетически невыгодным были проделаны теоретические расчеты основанные на теории

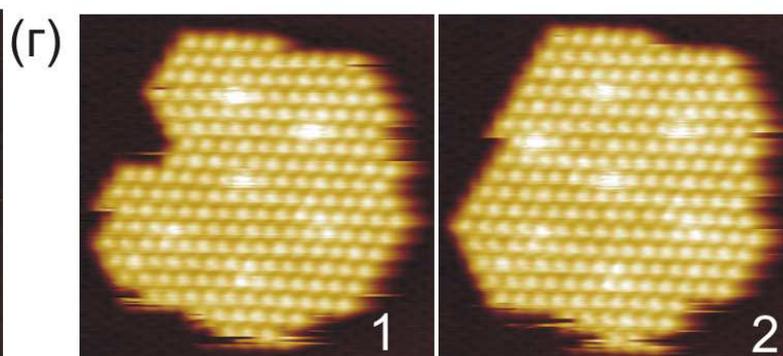
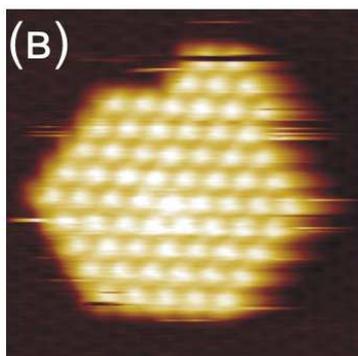
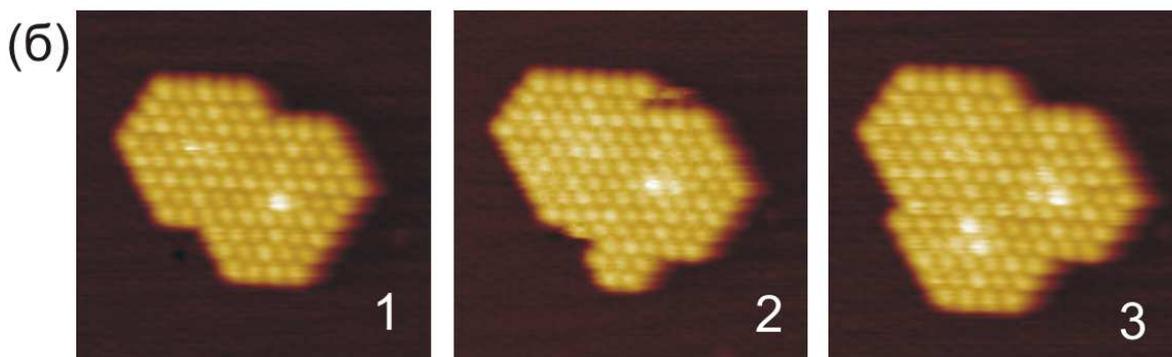
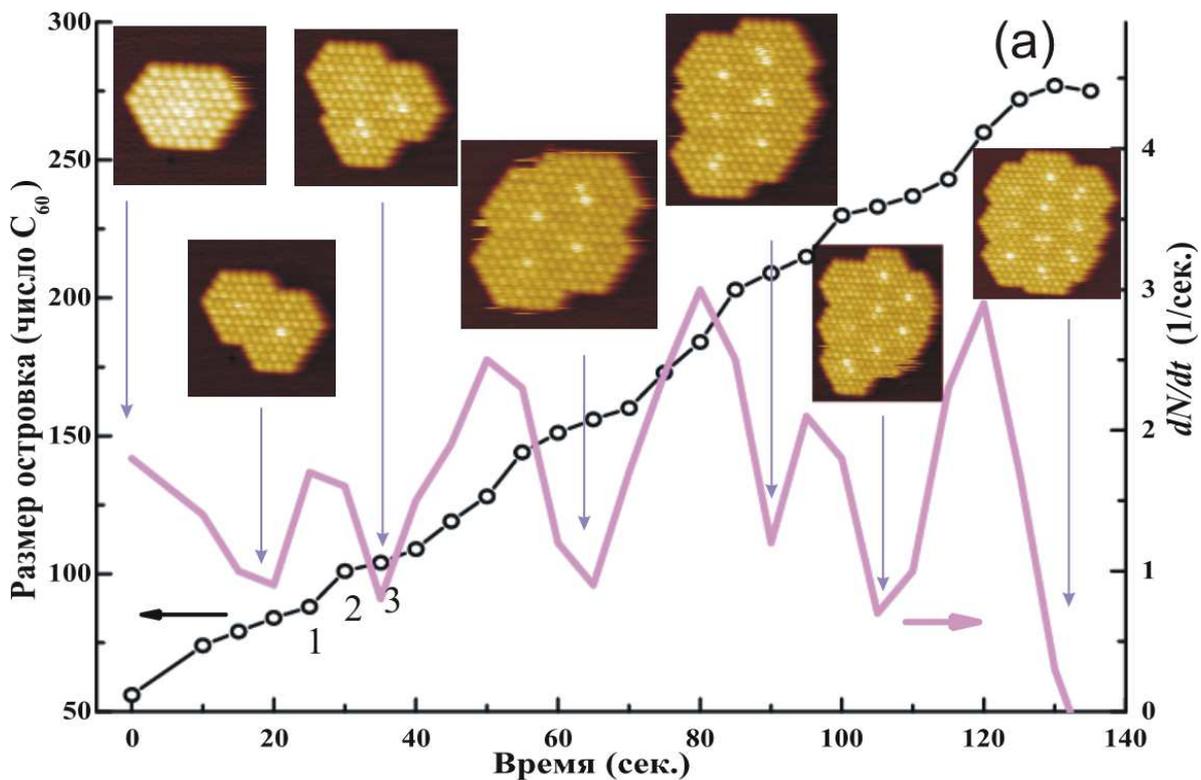


Рисунок 6 - Необычный ступенчатый рост островка. (а) График зависимости размера островка от времени напыления (черные линии с кружками) и ее производная (серая толстая линия) соответствующая скорости роста. Черная линия имеет несколько пологих областей соответствующих минимуму скорости роста, когда достраивается новый гексагон, но еще не начинается рост следующего. (б) Эволюция островка 2-ого поколения (1) чрез промежуточное состояние (2) в островок 3-его поколения (3). (в) Промежуточный островок между 1-ым и 2-ым поколением. (г) Рост островка нового поколения через зарастание впадины в периметре.

функционала плотности (программа VASP). Обменная энергия и энергия корреляции были описаны в рамках приближения локальной плотности. Результаты представлены на трехмерном изображении поверхности потенциальной энергии на рисунке 7 (а). В общем случае адсорбционная энергия C_{60} как функция позиции на $h\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In) качественно повторяет аналогичную зависимость для $\alpha\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au. Для чисто золотой фазы наиболее выгодным оказалось положение над атомом кремния, а наименее выгодным положение над тримером, разница между этими позициями составила 0.18 эВ. Добавление индия увеличивает эту разницу с 0.18 эВ до 0.29 эВ. Таким образом положение над золотым тримером в самом деле является наименее выгодным при адсорбции C_{60} на поверхность $h\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In).

Куполообразная поверхность потенциальной энергии объясняет также формирование муарной структуры $\sqrt{19}\times\sqrt{19}$, которая представляется теперь как результат «биения» между решетками фуллереновой фазы А и $h\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In). Другими словами потенциальная энергия C_{60} внутри решетки $\sqrt{19}\times\sqrt{19}$ может быть описана той же поверхностью потенциальной энергии, что и на рисунке 7 (а), растянутой на $(\sqrt{19}\times 1)/(\sqrt{3}\times 0.384)\approx 6.5$. Такая масштабированная поверхность для 37-мера показана на рисунках 7 (б - центр) и (в). Следует отметить, что потенциальная энергия, представленная на них, справедлива лишь для тех C_{60} , которые уже являются частью островка или собираются присоединиться к его периметру повторяя геометрию островка. Иными словами, поверхность потенциальной энергии и муар, ей соответствующий, не существуют в свободном пространстве, а являются результатом динамического взаимодействия островка фазы А и $h\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In).

Для дальнейшей демонстрации динамической природы муара потенциальной энергии на рисунке 7 (б - слева и справа) приведены 37-меры, смещенные на $\sim\pm 1/4$ постоянной решетки. Видно, как значительно при этом смещается положение яркого пятна. Кроме того, при данных смещениях в дополнение к невыгодной позиции внутри происходит занятие невыгодных позиции на периферии островка, что объясняет отсутствие таких конфигураций в эксперименте. Таким образом, данный муар по сути является динамическим потенциальным полем, возникающим для каждого островка фазы А, которое управляет дальнейшим присоединением фуллеренов к периметру островка в процессе роста и в конечном счете является причиной появления островков магических размеров и форм.

На рисунке 8 (а) представлены островки 0-ого и 1-ого поколения, соответствующие наблюдаемым экспериментально. Маленькие островки: 3-мер, 4-мер, 5-мер и две конфигурации 7-мера – легко находят место для размещения в потенциальной долине. 13-мер протяжен горизонтально, так как его вертикальное измерение ограничено двумя потенциальными пиками. 19-меру приходится изгибаться, чтобы обойти потенциальные пики, так же как и 30-меру.

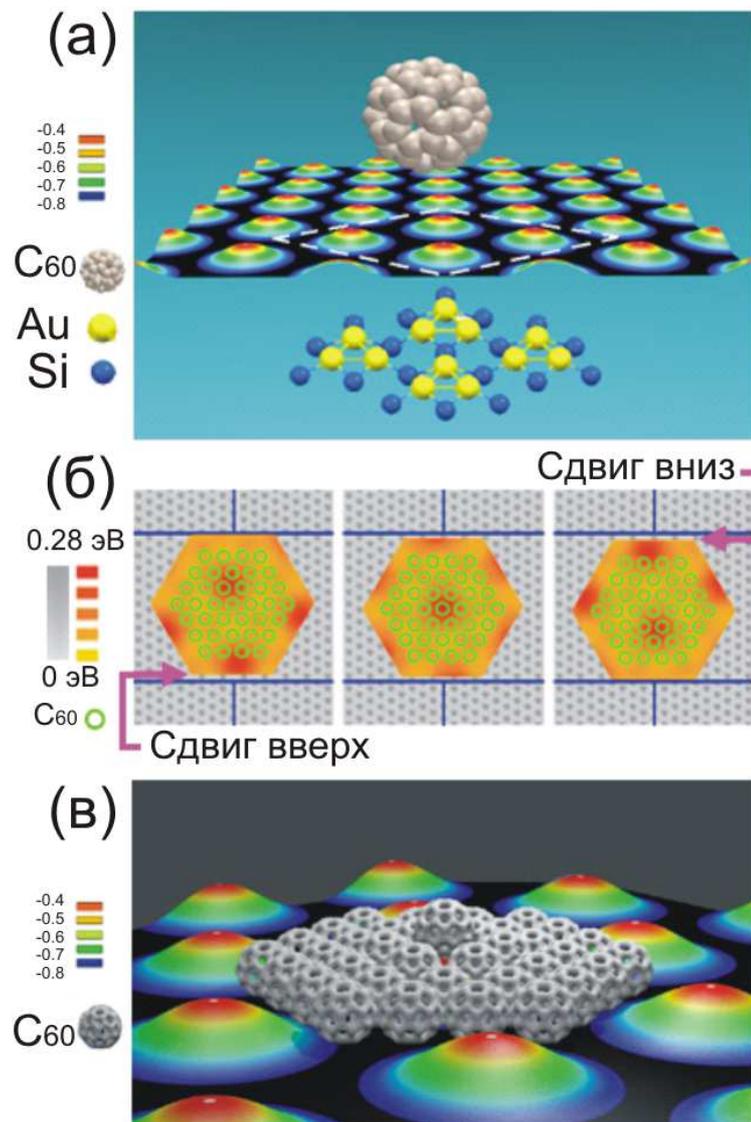


Рисунок 7 - (а) Потенциальная энергия C_{60} как функция его пространственного положения. Внизу представлена модель поверхностной реконструкции, соответствующая белой рамке, атомы индия не показаны. C_{60} над центром золотого тримера имеют наивысшую потенциальную энергию. (б) Потенциальная энергия C_{60} в островке (37-мер), полученная масштабированием потенциальной энергии изолированного C_{60} . Незначительный сдвиг 37-мера слева и справа от предпочтительного положения (центр) сопровождается сильным сдвигом потенциального поля, приводящим к значительному увеличению потенциальной энергии островка. (в) Магический островок 37-мер: потенциальная энергия C_{60} в островке представлена как высота фуллерена.

Отжиг 48-меров и 44-меров приводит к потере ими периферийных C_{60} , обладающих высокой потенциальной энергией, что и приводит к формированию наиболее устойчивых магических 37-меров правильной гексогональной формы.

На рисунке 8 (б) схематически изображены островки наблюдаемые в процессе роста от 1-ого до 3-его поколения, рассмотренного на рисунке 6. Хорошо видно, промежуточный 67-мер имеет

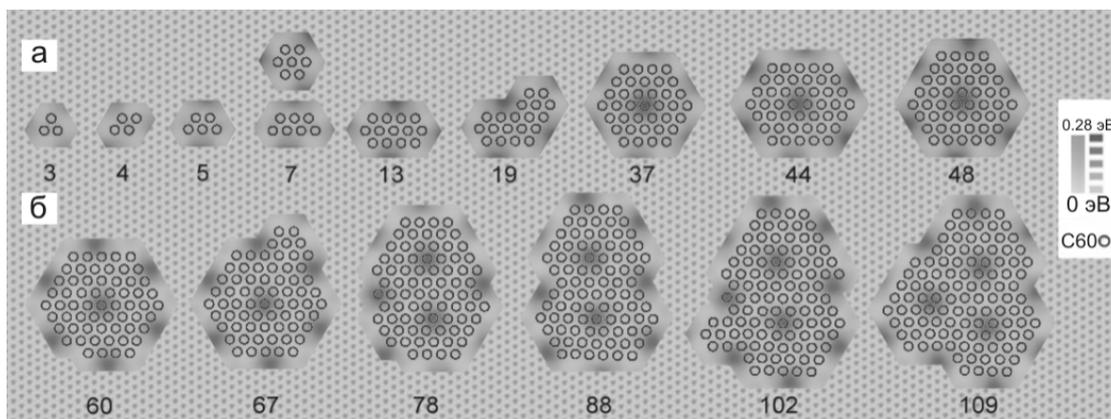


Рисунок 8 - Динамическое потенциальное поле муарной структуры, для различных островков. (а) Метастабильные островки 0-ого порядка, заполняющие долины между пиками потенциальной энергии, и островки 1-ого порядка. У 44-меров и 48-меров часть периферийных C_{60} находятся на энергетически не выгодных положениях рядом с потенциальными пиками, поэтому они теряются в процессе отжига. (б) Некоторые кадры роста островка от 1-ого до 3-его поколения.

отросток, избегающий потенциальных пиков, присутствие которого создает изогнутую геометрию, увеличивая тем самым количество присоединяемых C_{60} в единицу времени, что в конечном счете приводит к «схлопыванию» с формированием островка следующего поколения.

Суммируя вышесказанное, можно отметить следующие ключевые факторы приводящие к самоорганизации C_{60} в островки магических размеров и форм. Во-первых, для того чтобы сформировать соразмерную структуру, для двух гексагональных решёток с трансляционными векторами $\mathbf{R} = N\mathbf{A}_1 + M\mathbf{A}_2$ и $\mathbf{r} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ (N, M, n, m - целые числа, $|a_1| = |a_2|$, $|A_1| = |A_2|$) должны существовать такие наборы (N, M) и (n, m) при которых разница между $|\mathbf{R}|$ и $|\mathbf{r}|$ будет невелика ($< 1\%$). Например, трансляционный вектор $\mathbf{R} = 2\mathbf{A}_1 + 3\mathbf{A}_2$ гексагональной решетки C_{60} равен $|\mathbf{R}| = \sqrt{19}A = 4.359$ нм, что составляет 99.85% от $\mathbf{r} = \sqrt{129}a = 4.361$ нм, где $\mathbf{r} = 5\mathbf{a}_1 + 8\mathbf{a}_2$ - трансляционный вектор поверхности $\text{Si}(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3}$.

Второй фактор, требующий рассмотрения, это соотношения между силами связи $C_{60}-C_{60}$ и C_{60} -поверхность. Первая по расчетным данным составила для нашего случая ~ 100 пН, а вторая, исходя из рассмотренной выше потенциальной поверхности, ~ 10 пН. Таким образом гексагональный слой фуллеренов для данной ситуации можно рассматривать как мембрану, деформированную локально, для того чтобы приспособиться к потенциальному максимуму над центром тримера золота. Если бы потенциальный рельеф менялся интенсивнее то поперечная сила могла бы разорвать связь между фуллеренами, что сделало бы невозможным формирование динамического потенциального поля с муарной структурой.

Наконец третий фактор, это топография самого потенциального поля муара, который может принимать форму или пика (данный случай), или ямы. Как показано на рисунке 9, два типа

потенциальной поверхности будут приводить к магическим островкам разной геометрии, поскольку C_{60} будут образовывать зародыши на областях с меньшей потенциальной энергией, а затем в процессе роста занимать менее выгодные позиции. Магические островки сформированные на поверхности с потенциальными пиками по видимому будут иметь менее компактную геометрию нежели сформированные на поверхности с потенциальными ямами. Далее, эффект отбора по размерам будет для последних менее эффективным, так как в этом случае C_{60} на периферии островка будут находиться на гораздо более плоской потенциальной поверхности, и их присоединение или отсоединение не будет вызывать таких интенсивных колебаний в энергии Гиббса островка как функции его размера. То есть подобная форма потенциального поля в виде периодическим ям будет менее эффективной для создания монодисперсного массива.

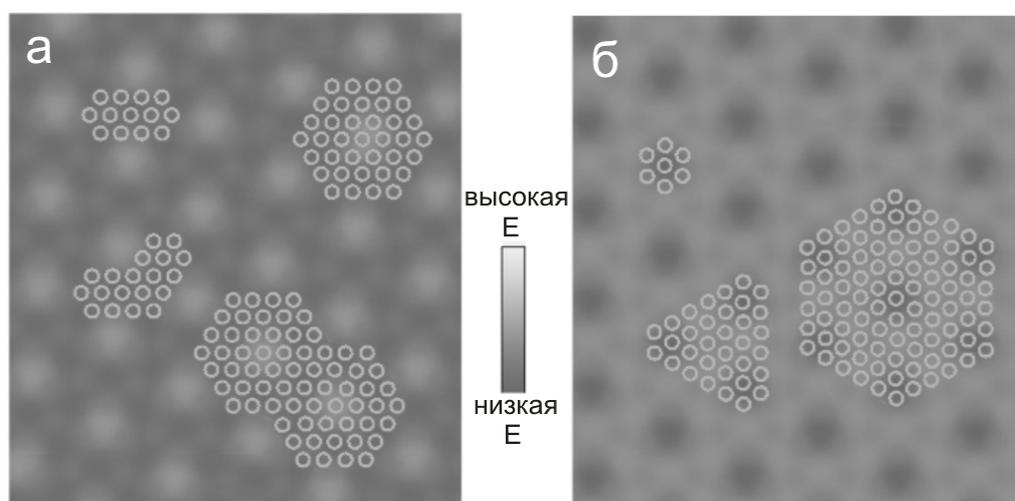


Рисунок 9 - Схематическое изображение метастабильных островков для на поверхности потенциальной энергии содержащей периодические пики (а) и ямки (б).

Создание монодисперсного массива магических кластеров на поверхности, содержащих 2220 атомов углерода, значительный шаг вперед, по сравнению с наибольшим из ранее наблюдаемых монодисперсных массивов магических кластеров, содержащих 10 атомов галлия [1]. Такое значительное увеличение размера стало возможно благодаря использованию молекулы C_{60} вместо атомов в качестве строительного блока. Предполагая, что внутренние степени свободы молекулы не вовлечены в процесс образования кластера, подобное увеличение размеров строительного блока эквивалентно уменьшению энтропии, которое может сместить результат минимизации энергии Гиббса во время формирования МК. С другой стороны, для эффективного использования молекул необходима потенциальная поверхность с большой элементарной ячейкой, которая могла бы вместить в себя молекулу. Потенциальное поле, образуемое динамическим муаром, которое в сущности увеличивает размер исходно небольшой элементарной ячейки на некоторый достаточно большой фактор, эффективно справляется с этой задачей и может обеспечить новый подход для создания монодисперсных массивов крупных структур с атомной точностью.

4. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРОВЕДЕННЫХ НИР

В данном проекте проводились экспериментальные и теоретические исследования процессов самосборки на поверхностях полупроводников различных кристаллических ориентаций, модифицированных субмонослойными реконструкциями. Целью таких исследований является получение новых низкоразмерных структур на поверхности полупроводников с уникальными физико-химическими свойствами, изучение их структуры и физических свойств.

На основании проведённых нами исследований можно сделать следующие предложения по дальнейшему использованию результатов НИР. Исследованные в данной работе массивы идентичных нульмерных нанообъектов, таких как массивы островков фуллеренов состоящих из 37 фуллеренов и массивы упорядоченных кластеров In_6Si_7 находящиеся на поверхности кремния могут быть использованы при создании новой сверхплотной элементной базы для электронной промышленности. Например, использование этих структур при создании ячеек памяти может позволить добиться колоссальной плотности записи информации, т.к. плотность расположения этих кластеров достигает $\sim 10^{18}$ штук на квадратный дюйм, что на много порядков больше чем в современных носителях информации.

Исследование систем Mn/Si и $\text{Mn}/\text{Au}/\text{Si}$ имеет большое значение, как с точки зрения фундаментальной науки, так и с прикладной точки зрения, т.к. системы на основе марганца являются перспективными материалами — кандидатами для использования при создании новой перспективной элементной базы в спинтронике, которая является следующим шагом в развитии современной электроники. В первом шаге на пути к созданию элементной базы спинтроники необходимо создать новые материалы обладающие необходимыми свойствами, оптимизировать условия их получения и исследовать их структурные характеристики. Это и было сделано в данном проекте. В этой работе впервые была получена система $\text{Au}/\text{Si}(111)$ разбавленная атомами марганца, а также были исследованы структурные характеристики этой системы и системы Mn/Si . На основе полученных данных можно проводить дальнейшие исследования по изучению спинтронных свойств этих систем и в случае обнаружения у них необходимых свойств можно будет переходить к дальнейшему шагу по созданию элементной базы спинтроники. Таким образом нами был сделан очередной шаг, исследования систем содержащих марганец на поверхности кремния, который является обязательным этапом в комплексном изучении систем материалов — кандидатов для использования в спинтронике, что необходимо для дальнейшего развития фундаментальной науки и решения практических задач.

В целом разработанные в результате проведения НИР методы приготовления исходной поверхности с требуемой морфологией и реконструкцией, а также управления её структурными и электронными свойствами путём контролируемого формирования низкоразмерных систем

заданного состава и атомной структуры будут иметь важное практическое значение. Такие системы могут быть использованы как элементы памяти, активные элементы интегральных схем и межсоединений для твердотельной наноэлектроники, что, несомненно, усилит конкурентоспособность Российской Федерации в области сверхвысоковакуумных нанотехнологий.

Результаты работы для проведения дальнейших исследований и разработке опытных образцов возможно передать в научно-исследовательские институты - ФИАН РАН, ИОФ РАН, ИФМ РАН (Н.Новгород), ИФП СО РАН (Новосибирск), ИФМ СО РАН (Екатеринбург) и другие научно-исследовательские организации, а также на российские предприятия, производящие полупроводниковые приборы – ЗАО «Полупроводниковые приборы» (С. Петербург), ОАО "Геофизика-НВ" (Москва) и ОАО "Катод" (Новосибирск).

Основные результаты НИР использованы при разработке новой основной образовательной программы по направлению бакалавриата 210100.62 «Электроника и наноэлектроника» с профилем «Нанотехнологии в электронике», а также при подготовке нового профиля «Физика наноструктур» по направлению бакалавриата 011200.62 «Физика».

5. Публикации по результатам НИР

5.1 Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию

Форма 2

«Утверждаю»

заместитель директора по научно-образовательной и инновационной

деятельности

(зам. директора по научной работе)

Д.Ф.М.Н. Н.Г. Галкин

(подпись) (звание, ф.и.о.)

« 15 » апреля 2011 г.



ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ о возможности опубликования

Эксперт Института автоматизации и процессов управления ДВО РАН, рассмотрев материалы статьи “Ordered Mn-diluted Au/Si(111) reconstructons”

(вид и название материала, ученая степень, ф.и.о. автора, кол-во страниц)

N.V. Denisov, A.A. Yakovlev, O.A. Utas, S.G. Azatyan, A.V. Zotov, A.A. Saranin,

L.N. Romashev, N.I. Solin, V.V. Ustinov (18 страниц)

подтверждает, что в материале не содержится информация ограниченного доступа (или содержится информация ограниченного доступа) в материале не содержится

информации ограниченного доступа

(содержится или не содержится информация ограниченного доступа написать)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ: Рассмотренный материал может быть опубликован в открытой печати:

журнал Surface Science

(где будет опубликован материал, название журнала и т.д.)

Эксперт ВА д.ф.-м.н., В.В. Коробцов, зав. лаб. 102

(подпись)

(ученая степень, ф.и.о., должность)

« 15 » апреля 2011 г.

СОГЛАСОВАНО:

Инженером спец. сектора И.В. Вьюнкова

« 15 » апреля 2011 г.

«Утверждаю»

заместитель директора
по научно-образовательной и
инновационной деятельности
(зам. директора по научной работе)



Галкин Н.Г.
(звание, Ф.И.О.)

2012

ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ о возможности опубликования

Эксперт Института автоматки и процессов управления ДВО РАН, рассмотрев
материалы доклада А.В. Зотова, Д.В. Грузнева Д.В., А.В. Матецкого, Л.В. Бондаренко,
О.А. Утаса, А.А. Саранина «Самоорганизация фуллеренов на поверхности: от случайного
роста островков до формирования магических кластеров»
(вид и название материала, ф.и.о. автора, кол-во страниц)

подтверждает, что в материале не содержится информация ограниченного доступа (или
содержится информация ограниченного доступа) не содержится

ЗАКЛЮЧЕНИЕ: Рассмотренный материал может быть опубликован в открытой печати:
в трудах XVI Международного симпозиума Нанопизика и наноэлектроника
(где будет опубликован материал, название журнала и т. д.)

Эксперт

В.В.
(подпись)

д.ф.-м.н., зав. лаб. Коробцов Владимир Викторович
(ученая степень, ф.и.о., должность)

«01» марта 2012

СОГЛАСОВАНО:

Инженером спец.сектора

И.В.

И.В. Выюнова

«01» марта 2012

НАНОФИЗИКА *и* НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Труды
XVI
Международного
СИМПОЗИУМА

12–16 марта 2012 г.

Нижний Новгород

Том 2

Самоорганизация фуллеренов на поверхности: от случайного роста островков до формирования магических кластеров

А.В. Зотов^{1,2,3}, Д.В. Грузнев¹, А.В. Матецкий¹, Л.В. Бондаренко¹,
О.А. Утас¹, А.А. Саранин^{1,2}

¹ Институт автоматки и процессов управления ДВО РАН, Владивосток

² Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

³ Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, Владивосток

zotov@iacp.dvo.ru

Известно, что физические свойства нанокластеров могут значительно изменяться даже при небольших изменениях их размера. Поэтому, одной из важнейших проблем, стоящих перед нанофизикой и технологией, является формирование массивов кластеров с острым распределением по размерам, а в идеале массивов, в которых все кластеры имеют идентичный размер и форму. Для атомных кластеров, формирующихся в результате процессов самоорганизации атомов адсорбатов на поверхности кристаллов, такая возможность была продемонстрирована на примере так называемых магических кластеров, т.е. кластеров, демонстрирующих повышенную стабильность при некоторых фиксированных размерах. Было установлено, что особые свойства магического кластера обусловлены комплексным эффектом его собственной «замкнутой» формы и специфической структурой поверхности подложки вокруг него [1].

В последние годы все большее внимание привлекает самоорганизация молекул в сложные супрамолекулярные комплексы на поверхности. Одним из наиболее перспективных кандидатов для формирования молекулярных наноструктур являются фуллерены C_{60} . С одной стороны, они могут стать идеальным элементом для молекулярных приборов благодаря способности принимать электроны от других молекул и атомов. С другой стороны, благодаря своей симметричной сферической форме они являются удобным объектом для исследования базовых процессов самоорганизации в молекулярных слоях. В связи с этим возникает вопрос: Существует ли физический механизм, который обеспечил бы формирование массива магических кластеров C_{60} ? До настоящего исследования получение более острых распределений кластеров C_{60} по размерам достигалось только при использовании гетерогенных подложек, на которых зарождение островков C_{60} происходило преимущественно в некоторых выделенных областях. Следует отметить, что этот не обеспечивал получение массивов магических кластеров C_{60} идентичного размера.

В настоящей работе при изучении адсорбции C_{60} на поверхности $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au, модифицированной In, мы обнаружили, что при определенных условиях наблюдается преимущественное формирование островков C_{60} выделенного размера и формы. В частности, были сформированы массивы, в которых до 80% составляли идентичные гексагональные островки, содержащие ровно 37 фуллере-

нов. Такие островки можно рассматривать как гигантские магические кластеры, содержащие ровно 2220 атомов углерода.

Подготовка поверхности $(Au,In)/Si(111)$ заключалась в осаждении In на поверхность $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au при комнатной температуре с последующим отжигом при $\sim 550^\circ\text{C}$, в результате чего с нее полностью удаляются доменные стенки, характерные для исходной поверхности. При этом, атомное строение фазы $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au сохраняется, а около 0,15 моноатомного слоя In, оставшегося на поверхности, образует двумерный газ подвижных адатомов, который может быть заморожен при охлаждении до $\sim 110\text{ K}$ [2,3].

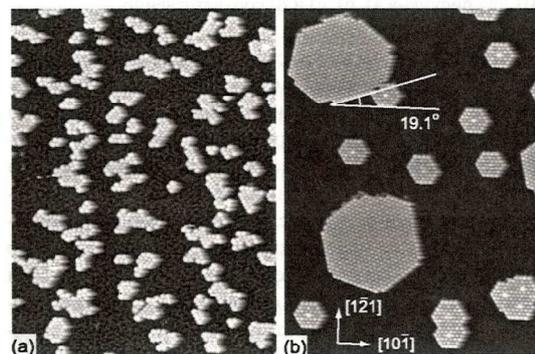


Рис. 1. Массив островков C_{60} , формирующийся (а) при адсорбции C_{60} на поверхности $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In) при 115 K и (б) после последующего нагревания до комнатной температуры.

При осаждении C_{60} на охлажденную поверхность происходит формирование массива островков C_{60} , имеющих произвольный размер и форму (рис.1а). Если этот массив нагреть до комнатной температуры, то средний размер островков становится больше, а они приобретают более правильную («кристаллическую») форму (рис.1б). Можно выделить два типа островков в зависимости от ориентации массивов C_{60} внутри них: ряды C_{60} могут быть ориентированы либо вдоль основных кристаллографических направлений поверхности $Si(111)$, либо составлять с ними угол $19,1^\circ$. Островки последнего типа (с рядами, повернутыми на $19,1^\circ$) более крупные и не имеют выделенных размеров. Островки первого типа (с рядами вдоль основных кристаллографических направлений) имеют форму либо одного шестиугольника, либо несколь-

ких шестиугольников, перекрывающих друг друга (например, два или три, как в правой нижней части рис. 1b). Характерной особенностью этих островков является то, что в центре каждого шестиугольника находится фуллерен, который имеет более яркий контраст на СТМ изображении. Как было установлено, эти «яркие» фуллерены C_{60} располагаются точно над тримерами Au подложки $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au и в более крупных массивах C_{60} образуют двумерную решетку с периодом $\sqrt{19}\times\sqrt{19}$ внутри молекулярного слоя [4].

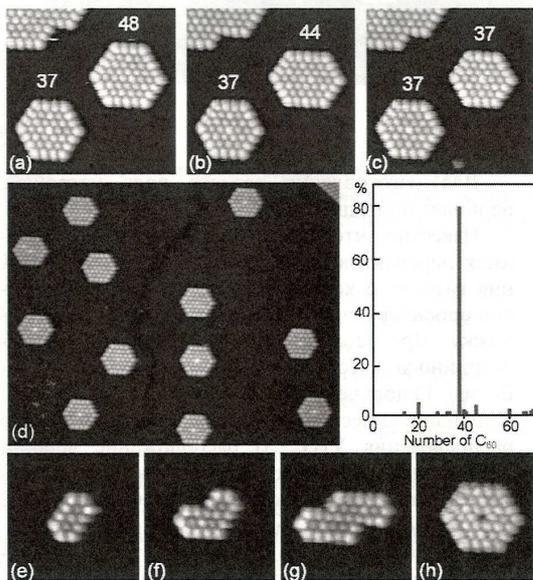


Рис. 2. (a), (b) и (c). Последовательные СТМ-изображения одного и того же участка поверхности, показывающие изменения размера и формы островков C_{60} в ходе отжига при комнатной температуре. (d) СТМ-изображение и распределение островков по размеру массива C_{60} , сформировавшегося после отжига в течение 48 часов. Метастабильные островки, содержащие (e) 13 C_{60} , (f) 19 C_{60} , (g) 30 C_{60} и (h) 36 C_{60} .

В ходе отжиг массива при комнатной температуре островки C_{60} непрерывно меняют свой размер и форму из-за активного обмена фуллеренами через подвижный двумерный молекулярный газ C_{60} . В качестве примера, на рис. 2a,b,c показано, как островок, содержащий изначально 48 C_{60} , переходит в островок из 44 C_{60} , а затем в островок из 37 C_{60} . Обращает внимание то, что расположенный рядом островок из 37 C_{60} в ходе этих трансформаций сохранил свой размер. Эти наблюдения отражают общую закономерность, что наибольшую стабильность проявляют именно островки, содержащие 37 C_{60} , и в результате длительного отжига при комнатной температуре формируется массив, в котором островки из 37 C_{60} составляют около 80% всех островков (рис. 2d):

Кроме островков, о которых говорилось выше, наблюдался целый набор метастабильных островков C_{60} . В частности, на ранних стадиях укрупнения

островков (т.е. при быстром нагреве до комнатной температуры и коротком отжиге) формировались небольшие магические островки, показанные на рис. 2e,f,g. Наиболее часто встречающиеся это островки, содержащие 13 C_{60} , имеющие форму бруска, и 19 C_{60} , имеющие форму бумеранга. Менее распространены островки, содержащие 30 C_{60} и имеющие форму молнии, как на рис. 2g. Все эти островки исчезают при последующем отжиге. В формирующихся массивах иногда присутствуют островки, характерной чертой которых является отсутствие яркого фуллерена в центре шестиугольника. Наиболее распространены островки из 36 C_{60} , т.е. магические островки из 37 C_{60} , в которых центральный фуллерен отсутствует (рис. 2h).

Существование островков из 36 C_{60} указывает на то, что положение фуллерена над тримером Au подложки $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au является наиболее энергетически невыгодным. Это предположение подтверждается результатами расчетов из первых принципов, а также результатами моделирования формирования островков C_{60} на потенциальном рельефе с максимумами в положениях над тримерами Au.

Для анализа причин, по которым островки определенного размера и формы демонстрируют повышенную стабильность, удобно представить формирование островков как заполнение фуллеренами адсорбционных положений, имеющих различную энергию. Наиболее невыгодные – это места над тримерами Au, образующие двумерную решетку с периодом $\sqrt{19}\times\sqrt{19}$. Соседние с этими местами положения более выгодны, чем наиболее невыгодные, но менее выгодные, чем все остальные положения. Формирование магических островков обусловлено двумя эффектами: стремлением минимизировать длину границы островков (предпочтительными являются островки с компактной формой) и стремлением минимизировать число C_{60} , занимающих невыгодные положения. При этом, последний эффект является доминирующим, обуславливая, в частности, формирование некомпактных островков, содержащих 19 и 36 C_{60} .

1. Wang Y.L. Random and ordered arrays of surface magic clusters / Y.L. Wang, A.A. Saranin, A.V. Zotov, M.Y. Lai, H.H. Chang // *Internation. Rev. Phys. Chem.* 2008. V. 27. P. 317 – 360.

2. Gruznev D.V. $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au phase modified by In adsorption: Stabilization of a homogeneous surface by stress relief / D.V. Gruznev, I.N. Filippov, D.A. Olyanich, D.N. Chubenko, I.A. Kuyanov, A.A. Saranin, A.V. Zotov, V.G. Lifshits // *Phys. Rev. B* 2006. V. 73. P. 115335-1 – 115335-7.

3. Kim J.K. Two-dimensional electron gas formed on the indium-adsorbed $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au surface // J.K. Kim, K.S. Kim, J.L. Chesney, E. Rotenberg, H.N. Hwang, C.C. Hwang, H.W. Yeom // *Phys. Rev. B* 2009. V. 80. P. 075312-1 – 075312-7.

4. Matetskiy A.V. Modulated C_{60} monolayers on $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au reconstructions / A.V. Matetskiy, D.V. Gruznev, A.V. Zotov, A.A. Saranin // *Phys. Rev. B* 2011. V. 83. P. 195421-1 – 195421-7.



Ordered Mn-diluted Au/Si(111) reconstructions

N.V. Denisov^a, A.A. Yakovlev^a, O.A. Utas^a, S.G. Azatyan^a, A.V. Zotov^{a,b,c}, A.A. Saranin^{a,b,*}, L.N. Romashev^d, N.I. Solin^d, V.V. Ustinov^d

^a Institute of Automation and Control Processes, 5 Radio Street, 690041 Vladivostok, Russia

^b Faculty of Physics and Engineering, Far Eastern State University, 690000 Vladivostok, Russia

^c Department of Electronics, Vladivostok State University of Economics and Service, 690600 Vladivostok, Russia

^d Institute of Metal Physics, 620990 Ekaterinburg, Russia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 April 2011

Accepted 13 September 2011

Available online 24 September 2011

Keywords:

Atom–solid interactions

Silicon

Gold

Indium

Surface structure, morphology, roughness, and topography

Scanning tunneling microscopy (STM)

Low energy electron diffraction (LEED)

ABSTRACT

Using scanning tunneling microscopy, effects produced by adsorption of less than 0.1 monolayer of Mn on Au/Si(111) reconstructions have been studied. It has been found that small amounts of Mn eliminate the original 5×2 -Au and $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au reconstructions and initiate formation of new ordered structures 8×2 , 10×2 , and $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}R \pm 10.9^\circ$, which are essentially the Au/Si(111) reconstructions with dilute Mn. The Mn concentration in these structures is as small as one or two Mn atoms per unit cell, i.e., it varies from 0.012 to 0.1 ML of Mn. Scanning tunneling spectroscopy has demonstrated that the $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ is plausibly metallic, while the 8×2 and 10×2 are semiconducting. The latter reconstructions can be considered as possible prototypes for the low-dimensional dilute magnetic semiconductors.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Spintronics is based on the manipulation and control of spin degrees of freedom as well as filtering and detecting spin-polarized currents in solid-state systems [1]. The search for new advanced materials for spintronics has recently become a goal for many research groups. Among other promising material systems, dilute magnetic semiconductors have now attracted considerable attention due to their unique properties (e.g., the possible control of their magnetism by electric fields) [2] and prospective applications [3] (e.g., by combining magnetism for memory cells and semiconductors for logic circuits [4]). By a dilute magnetic semiconductor is usually meant a material with controlled incorporation of dilute concentrations of the 3d transition metals into a semiconducting matrix [5], which is typically represented by IV–VI, III–V and II–VI compounds [3]. However, what is really desired is to find that kind of semiconductors based on silicon technology. As for the 3d transition metal suited to be a magnetic dopant, manganese is possibly one of the best candidates. There are a large number of various compounds and structures (including various dilute magnetic semiconductors and dilute magnetic oxides [3]) containing this metal, which often demonstrate suitable magnetic characteristics. Even an individual

Mn atom on the surface of a nonmagnetic substrate exhibits a large anisotropy close to that for a free magnetic atom [6]. These prospects have already stimulated the investigation of ferromagnetic semiconductor structures made of silicon and manganese [5]. Applying this approach to low-dimensional structures might open up new opportunities. As for Mn on an Si(111) surface, there are, at least, two known examples where manganese atoms are embedded into a silicon surface structure. One of them corresponds to the Mn ring clusters, the other to Mn atoms substituting for Si adatoms in the Si(111) 7×7 DAS structure [7]. However, none of these structures produces extended ordered periodic arrays, in contrast to, say, Co and Ni ring clusters forming on a Si(111) surface, $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -Co [8,9] and $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ -Ni [10] arrays, respectively. Adding certain species to the Mn/Si(111) system was thought to be conducive for forming ordered Mn–Si structures on the surface. We considered gold to be a promising candidate to reach this goal, since Au/Si(111) reconstructions have proved to be highly sensitive to small amounts of foreign atoms. For example, adding monovalent atoms results in developing the new Si(111) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ reconstruction [11], while a small amount of In eliminates completely the characteristic domain-wall structure on the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au surface [12].

In this work on Mn adsorption onto Au/Si(111) reconstructions, we have demonstrated the possibility of producing the new ordered structures, 8×2 , 10×2 , and $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}R \pm 10.9^\circ$, which are essentially Au/Si(111) reconstructions with dilute Mn. The Mn concentration in these structures is as small as one or two Mn atoms per unit

* Corresponding author at: Institute of Automation and Control Processes, 5 Radio Street, 690041 Vladivostok, Russia. Fax: +7 4232310452.

E-mail address: saranin@iacp.dvo.ru (A.A. Saranin).

cell, i.e., it varies from 0.012 to 0.1 ML of Mn. While the Si(111) $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ -(Au,Mn) surface is supposed to be metallic, the Si(111) 8×2 -(Au,Mn) and Si(111) 10×2 -(Au,Mn) exhibit semiconducting properties. Among the latter two structures, the 8×2 one has the wider band gap, higher stability and easier preparation procedure.

2. Experimental

The experiments were carried out with an Omicron STM operating in an ultrahigh vacuum ($\sim 7.0 \times 10^{-11}$ Torr). Atomically-clean Si(111) 7×7 surfaces were prepared in situ by flashing to 1280 °C after the samples were first outgassed at 600 °C for several hours. Manganese was deposited from a commercial source HTEZ40-1-19-KS-2018009 manufactured by Dr. Eberl MBE-Komponent GmbH. The manganese deposition rate was calibrated in preliminary experiments on the preparation of a continuous MnSi film with a thickness of two quadruple layers [13–15], which is known to adopt 8/3 ML of Mn [16] [1 ML (monolayer) = 7.8×10^{14} cm $^{-2}$]. In the present experiments, the Mn deposition rate was accurately controlled by the temperature of the source and was 0.09 ML/min with an accuracy better than 10%. Gold was deposited from an Au-wrapped tungsten filament. The Au deposition rate was calibrated by the formation of a Si(111) 5×2 -Au surface phase which has recently been established to contain 0.6 ML of Au [17,18]. The deposition rate of Au was 0.4 ML/min with typical accuracy of 10%–15%. The metals were deposited at room temperature (RT), and after that, the samples were resistivity annealed by direct current for 30 s to prepare the desired surface structures. For scanning tunneling microscopy (STM) observations, electrochemically etched tungsten tips cleaned by in situ heating were employed. All STM images were acquired in a constant-current mode at RT.

3. Results and discussion

The Au/Si(111) system at submonolayer and near 1.0 ML coverages has been extensively studied and it is well established that with increasing Au coverage the ordered structures, 5×2 -Au, $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au (with dilute domain walls), $\beta\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au (with dense domain walls), and 6×6 (with ordered domain walls), it can be prepared at the same conditions as the $\beta\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au by using slow-rate cooling), are formed sequentially on Si(111) [19,20]. The 5×2 -Au phase has a stripe-like structure and incorporates according to the recent structural model [18] 0.6 ML of Au and 1.20 ML of Si (for a surface undecorated by Si adatoms) or 1.25 ML of Si (for a saturation coverage of Si adatoms). Experiment yields 1.30 ± 0.10 ML of Si [21]. For the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au structure, the conjugate honeycomb-chained-trimer (CHCT) model is widely accepted with 1.0 ML of Au and 1.0 ML of Si [22–24]. In reality, $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au, $\beta\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au, and 6×6 should contain slightly more than 1.0 ML of Au, due to the presence of Au-heavy domain walls.

Our STM observations have revealed that RT deposition of small Mn amounts of ≤ 0.1 ML onto the above Au/Si(111) reconstructions followed by annealing at 250–650 °C results in the reordering of the original surface structures and the formation of new reconstructions. In particular, the 5×2 -Au phase transforms into the structures of $N \times 2$ type (where N is 6, 8, 10, 12), the $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au transforms into the $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ structure, and the $\beta\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au phase transforms into the disordered structure. Let us consider each of these ordered (Au,Mn)/Si(111) structures in greater detail.

3.1. Si(111) $N \times 2$ -(Au,Mn) structures

Fig. 1 shows a surface where all possible $N \times 2$ -(Au,Mn) structures are present simultaneously. One can see that they have a qualitatively similar arrangement which shows up in the empty-state STM images as ridges with hexagonal arrays of bright protrusions separated by dark furrows. The width of the ridge defines the particular $N \times 2$

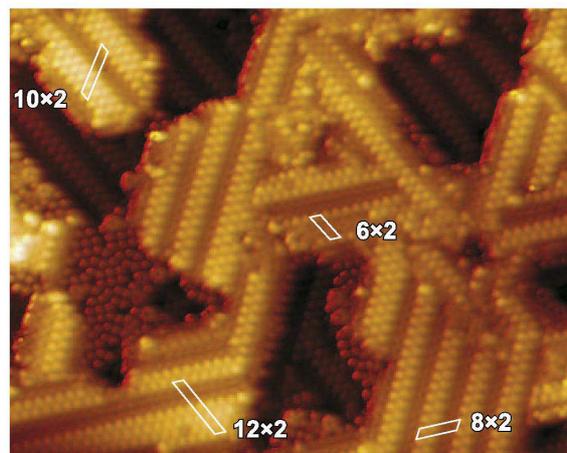


Fig. 1. 400×320 Å 2 empty-state (+1.5 V) STM image of the (Au,Mn)/Si(111) surface where all possible local $N \times 2$ -(Au,Mn) structures are present. The corresponding unit cells are outlined and indicated.

structure, namely, the 6×2 , 8×2 , 10×2 , and 12×2 structures containing in each ridge one, two, three, and four rows of protrusions, respectively. Among these structures, only the 8×2 and 10×2 have been found to occupy large surface areas, while the 6×2 and 12×2 appear as single or double chains.

The 8×2 and 10×2 structures have been found to be formed under different growth conditions, which makes it possible to obtain surfaces predominantly occupied by one of the two structures (see Fig. 2). The 10×2 structure prevails when the Si(111) 5×2 -Au surface with adsorbed Mn is annealed at relatively low temperatures of ~ 250 – 350 °C (Fig. 2a). Upon annealing at temperatures beyond ~ 450 °C, the 8×2 structure dominates. In contrast to the 10×2 structure, which can be grown only on the 5×2 -Au template, the 8×2 structure can be obtained by RT adsorption of Au and Mn directly onto the Si(111) 7×7 surface followed by annealing at ~ 400 – 450 °C. This procedure has allowed us to evaluate the composition of the 8×2 structure. With 0.5 ML of Au and 0.06 ML of Mn being adsorbed on the Si(111) 7×7 surface, almost the entire surface is solely covered by the 8×2 structure, as shown in Fig. 2b. One can see in Fig. 2b that the 8×2 surface appears as a two-level system of flat islands and terraces which are one atomic step apart. This is apparently the consequence of Si mass transport occurring due to the difference in the top Si atom density in the original Si(111) 7×7 surface and forming 8×2 structure. Using the balance equation, the silicon coverage in the 8×2 structure has been estimated from the island area fraction [25,26] to be 1.02 ML of Si. Thus, the 8×2 structure has been found to contain 8 Au atoms, one Mn atom and 16–17 Si atoms per 8×2 unit cell.

The 10×2 structure has been found to have a variable composition. In the experiment with sequential Mn dosing of the 5×2 -Au surface, the original 5×2 -Au reconstruction converts gradually into the 10×2 structure following the linear dependence of the 10×2 area fraction versus Mn dose (see Fig. 3). The slope of the linear plot corresponds to two Mn atoms per 10×2 unit cell. As no Au/Si(111) reconstruction other than 5×2 -Au (e.g., $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au) has been detected in this experiment, the Au coverage in the 10×2 structure is assumed to be the same as in the original 5×2 -Au phase, 0.6 ML or 12 Au atoms per 10×2 unit cell. The Si coverage in the 10×2 structure has been estimated through Si balance analysis to be in the range from 1.15 to 1.20 ML, i.e., 23–24 Si atoms per 10×2 unit cell. Additional uncertainty in the 10×2 composition determination stems from the fact that besides the 10×2 structure, random atomic clusters develop at the surface. These clusters are plausibly built of silicon as

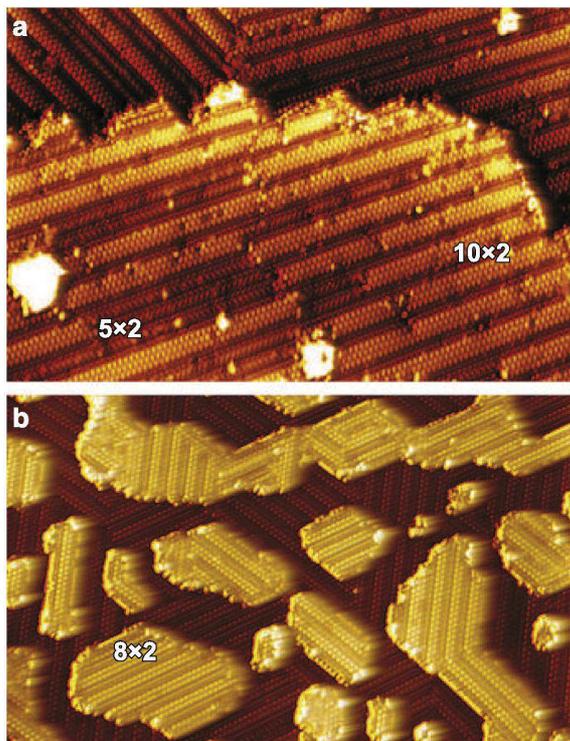


Fig. 2. (Au,Mn)/Si(111) surfaces with single $N \times 2$ structures. (a) $750 \times 500 \text{ \AA}^2$ empty-state (+1.5 V) STM image of the Si(111) 10×2 -(Au,Mn) surface obtained by RT deposition of Mn onto Si(111) 5×2 -Au followed by annealing at $350 \text{ }^\circ\text{C}$. The region of the left original 5×2 -Au reconstruction is indicated. (b) $800 \times 500 \text{ \AA}^2$ empty-state (+1.5 V) STM image of the Si(111) 8×2 -(Au,Mn) surface obtained by RT deposition of Au and Mn onto Si(111) 7×7 followed by annealing at $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

upon prolonged annealing they agglomerate into larger islands demonstrating clear Si features. One possible source for the excess Si are Si adatoms on the original 5×2 -Au phase, seen in the STM images as bright dots, and whose density is apparently decreasing with the

Mn dose (see Fig. 3a–e). However, their amount ($\sim 0.024 \text{ ML}$) was estimated to be insufficient to form the observed clusters. Another possible Si source is a decomposing 5×2 -Au phase, which means that the 10×2 structure should contain less Si than the 5×2 -Au phase (i.e., 23 Si atoms rather than 24 Si atoms per 10×2 unit cell).

In the other experiment, the surface with coexisting 5×2 -Au and 10×2 structures was dosed with Au followed by annealing at $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 4). As a result, the 10×2 area expands at the expense of the 5×2 -Au until the 5×2 -Au disappears and the whole surface becomes occupied by the 10×2 structure. Remarkably, the newly formed 10×2 structure is indistinguishable by its STM appearance from the 10×2 structure present at the surface before Au dosing. Quantitative evaluation yields that the 10×2 structure formed in this experiment contains 0.65 ML of Au and 0.05 ML of Mn, i.e., 13 Au atoms and one Mn atom per 10×2 unit cell. Thus, there are two kinds of 10×2 structure which have the same STM appearance, but different compositions: two Mn atoms and 12 Au atoms versus one Mn atom and 13 Au atoms. The first compound can be possible as a result of a deficit of Au, where a Mn atom is a substitute for a missing Au atom, while the second one is perhaps a substitutional solid solution of Au in the 10×2 structure.

Comparing the compositions of the 8×2 and 10×2 structures with that of the 5×2 -Au phase provides a hint for understanding the difference in their formation conditions. Namely, the composition of the 10×2 is very close to that of the 5×2 -Au, i.e., 1.15–1.20 ML versus 1.20–1.25 ML for Si and 0.60–0.65 ML versus 0.60 ML for Au. In contrast, the 8×2 differs from the 5×2 -Au substantially, 1.02 ML versus 1.20–1.25 ML for Si and 0.5 ML versus 0.60 ML for Au. Thus, the transformation from 5×2 -Au to 10×2 does not require long-range mass transport which makes the 10×2 structure kinetically preferable to the 8×2 . As a result, the 10×2 structure develops at relatively low temperatures. However, this structure appears to be metastable and can be converted to the more stable (i.e., energetically preferable) 8×2 structure. This transformation requires substantial redistribution of surface material (in particular, silicon) and, hence, occurs at relatively high temperatures.

3.2. Si(111) $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21} R \pm 10.9^\circ$ -(Au,Mn) structure

The Si(111) $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ -(Au,Mn) structure can be formed in two ways. The first technique consists of RT Mn adsorption onto the $\alpha - \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au surface followed by annealing at $350 \text{ }^\circ\text{C}$. An important requirement for obtaining a well-ordered surface is the minimal Au

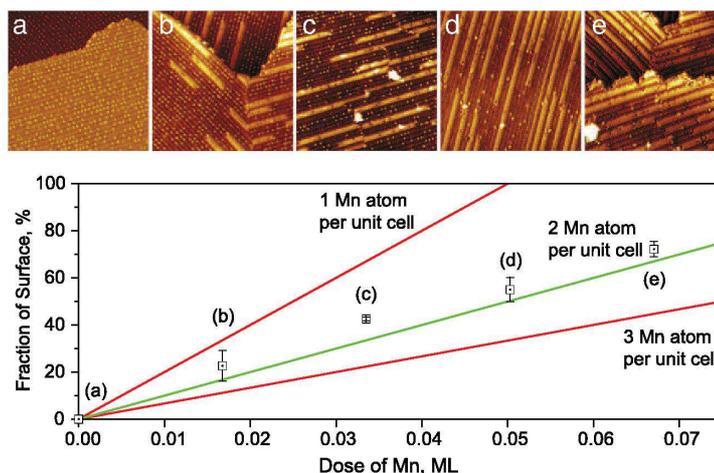


Fig. 3. $600 \times 600 \text{ \AA}^2$ STM images illustrating the evolution of the (a) Si(111) 5×2 -Au surface structure after dosing with (b) 0.017, (c) 0.033, (d) 0.050, and (e) 0.067 ML of Mn. (f) Fraction of the surface area occupied by the Si(111) 10×2 -(Au,Mn) structure as a function of the Mn dose. Each experimental dot refers to the corresponding surface shown in the upper panel (as indicated). Linear plots correspond to the cases when one, two, and three Mn atoms are incorporated in the 10×2 unit cell.

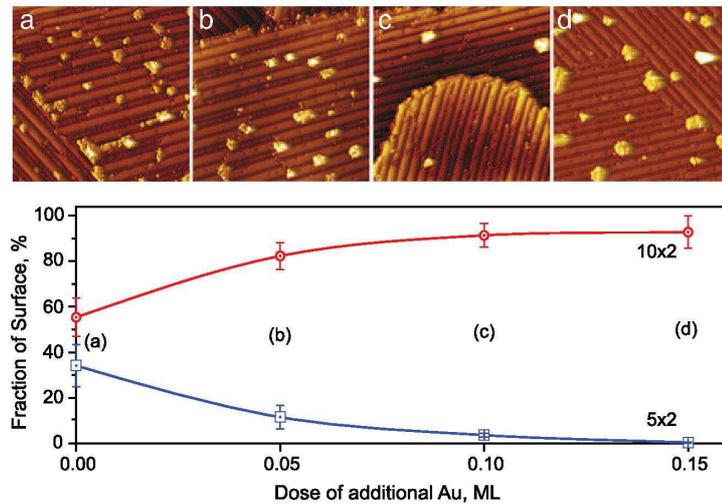


Fig. 4. $600 \times 600 \text{ \AA}^2$ STM images illustrating evolution of the (a) surface with coexisting Si(111) 5×2 -Au and Si(111) 10×2 -(Au,Mn) surface structures after dosing with (b) 0.05, (c) 0.10, and (d) 0.15 ML of Au. (e) Fraction of the surface area occupied by the Si(111) 10×2 -(Au,Mn) structure (open circles, red line) and Si(111) 5×2 -Au phase (open squares, blue line) as a function of Au dose. Each experimental dot refers to the corresponding surface shown in the upper panel (as indicated).

coverage at the original $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au surface (the best way is to have the $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au surface with small inclusions of the 5×2 -Au phase). With excess Au, the surface becomes disordered. The other way to obtain the $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ structure is to use Au adsorption onto the $N \times 2$ structures. In this case, however, higher annealing temperatures of up to $\sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ are required to allow the excess Mn to agglomerate into the islands and the excess Si to attain the step edges.

A high-resolution empty-state STM image of the Si(111) $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ -(Au,Mn) structure is shown in Fig. 5. A characteristic feature of the structure is the ordered honeycomb network of the “domain walls” separating domains with $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ arrays inside (Fig. 5b). Remarkably, all $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ domains are coherent without anti-phase translational shifts as highlighted by the grid in Fig. 5c. This structural property distinguishes the $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ -(Au,Mn) structure from the $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au, $\beta\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au, and 6×6 -Au surfaces where neighboring $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ domains are out of phase. It is worth noting that observation of the metastable $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ reconstruction at the nominally impurity-free Au/Si(111) surfaces has been reported in a number of publications [27–30]. The reported STM appearance of the metastable $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ -Au surface [30] looks identical to that observed in the present study with Mn adsorption. Thus, it is possible that tiny amounts of Mn can stabilize otherwise metastable Si(111) $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ -Au reconstruction.

The necessity of Mn for developing the present $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ structure is clearly demonstrated in the experiment with Mn dosing of the $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au surface (Fig. 6), which shows that fraction of the surface area occupied by the $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ structure grows linearly with the Mn dose. The slope of the dependence plot yields one Mn atom per $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ unit cell, i.e., the Si(111) $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ -(Au,Mn) structure contains in saturation only 0.012 ML of Mn. As during conversion from the $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au to the $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ no other structures develop at the surface, the compositions of the $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au and $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ -(Au,Mn) are plausibly similar, i.e., ~ 1.0 ML of Au and ~ 1.0 ML of Si.

3.3. Electronic properties of (Au,Mn)/Si(111) structures

In order to choose the most promising candidate for a low-dimensional dilute magnetic semiconductor from among the above

Mn-diluted Au/Si(111) reconstructions, we have tested their electronic properties using scanning tunneling spectroscopy (STS). The spectra under consideration were averaged over several hundreds of experimental spectra collected from the areas of several dozens nm^2 . The spectra from the new Mn-diluted Au/Si(111) reconstructions, $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$, 8×2 and 10×2 , were recorded simultaneously with the spectra from the known Au/Si(111) reconstructions, $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au and 5×2 -Au. For this purpose, the surfaces with coexisting

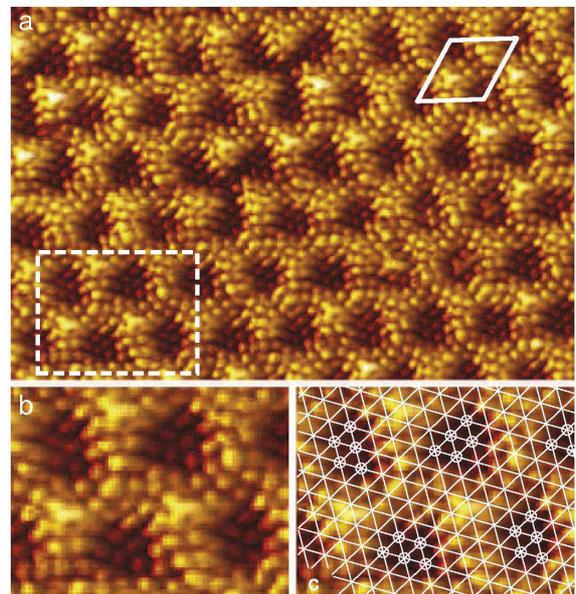


Fig. 5. (a) $300 \times 200 \text{ \AA}^2$ empty-state (+1.5 V) STM image of the Si(111) $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ -(Au,Mn) structure. The $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ unit cell is outlined. (b) and (c) Enlarged images of the outlined area in (a). Superposed hexagonal grid in (c) is drawn through $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ protrusions (marked by open circles) to show that all domains are coherent.

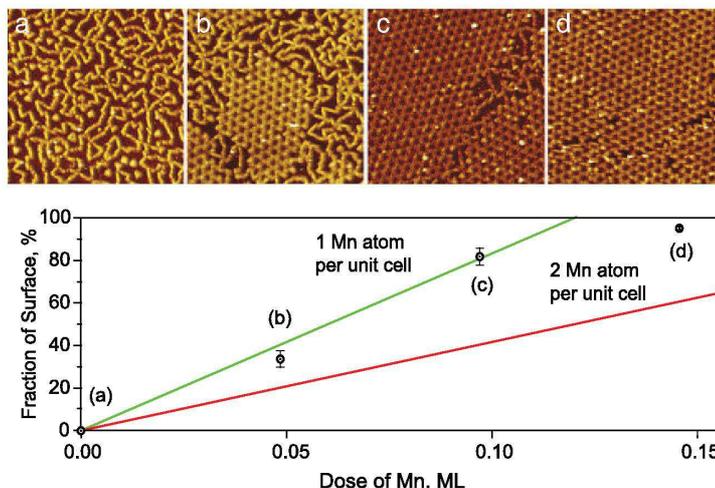


Fig. 6. $650 \times 650 \text{ \AA}^2$ STM images illustrating evolution of the (a) $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ surface after dosing with (b) 0.005, (c) 0.010, and (d) 0.015 ML of Mn. (e) Fraction of the surface area occupied by the $\text{Si}(111)2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}\text{-(Au,Mn)}$ as a function of Mn dose. Each experimental dot refers to the corresponding surface shown in the upper panel (as indicated). Linear plots correspond to the cases when one and two Mn atoms are incorporated in the $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ unit cell.

new and known surface structures (e.g., like those shown in Figs. 3d or 6b) were used for STS characterization.

Fig. 7a shows the STS spectrum of the $\text{Si}(111)2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ structure in comparison with that of the $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ phase. One can see that the spectra are very similar, plausibly indicating that the two surface structures should have very similar electronic properties. According to the reported angle-resolved photoelectron spectroscopy data [31–34], the $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ surface exhibits metallic properties which are not apparent from the STS spectrum in Fig. 7a. A possible reason is that the metallic features of the $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ surface are actually not so well defined. The S1 surface band which renders the surface metallic displays fuzzy and broad spectral features [34] and creates a small electron pocket [31], which leads to a relatively low electron filling of the S1 band, of 0.1 electrons per unit cell [34]. It is also worth noting that just increasing the domain-wall density (which converts the $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ to the $\beta\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$) makes the surface semiconducting [32]. Any of the above can account for the low STS signal from the $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ surface at bias voltages close to zero. Strictly speaking, however, occurrence of a non-metallic tip cannot be excluded completely.

The STS spectra of the 8×2 and 10×2 structures are shown in comparison with that of the $5 \times 2\text{-Au}$ in Fig. 7b. The intrinsic $5 \times 2\text{-Au}$ phase is known to be metallic, but with increasing Si adatom density its electronic properties change to semiconducting [18,19,35,36]. In our experiments, typical Si adatom coverage was ~ 0.024 ML, i.e., about half of the Si adatom saturation value (~ 0.05 ML), which is sufficient to cause the $5 \times 2\text{-Au}$ surface to exhibit the properties of a semiconductor with a narrow band gap of ~ 0.25 eV, as one can see in Fig. 7. As for the 8×2 and 10×2 structures, both of them display also semiconducting properties. The difference is that while the 10×2 structure has a band gap of ~ 0.3 eV which is only slightly larger than that of the Si-adatom-decorated $5 \times 2\text{-Au}$ phase, the band gap of the 8×2 structure is substantially wider (~ 0.75 eV). Appropriate characterization of their magnetic properties is highly desirable to verify that these reconstructions can be prototypes of low-dimensional dilute magnetic semiconductors.

4. Conclusions

Using scanning tunneling microscopy, we studied the effect of Mn adsorption on the structure and composition of $\text{Au/Si}(111)$

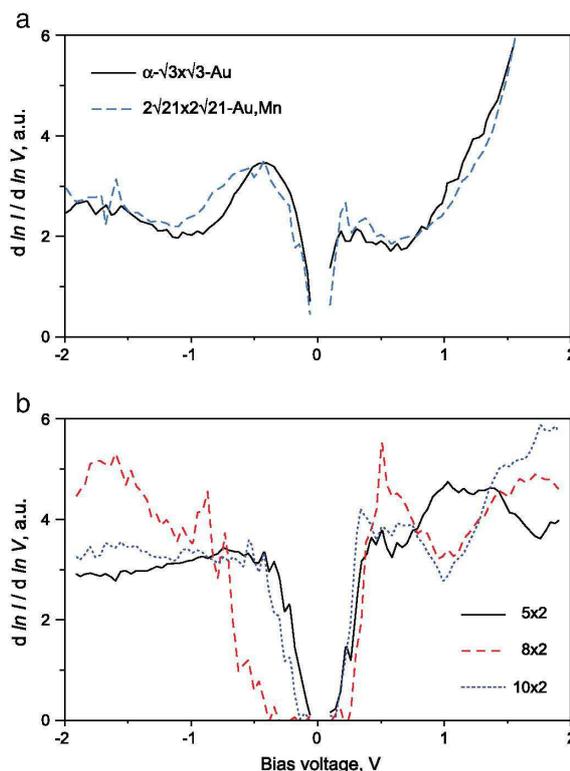


Fig. 7. (a) STS spectrum of the $\text{Si}(111)2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}\text{-(Au,Mn)}$ structure (dashed blue line) shown in comparison with that of the $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ phase (solid black line). (b) STS spectra of the $\text{Si}(111)10 \times 2\text{-(Au,Mn)}$ (dotted blue line) and $\text{Si}(111)8 \times 2\text{-(Au,Mn)}$ (dashed red line) structures shown in comparison with that of the $\text{Si}(111)5 \times 2\text{-Au}$ phase (solid black line).

Table 1

Structure, composition, and preparation procedures of the Mn-diluted Au/Si(111) reconstructions.

Structure	Composition			Preparation
	Mn (ML)	Au (ML)	Si (ML)	
8×2	0.06	0.5	1.02	RT Mn dep. on 5×2 -Au + anneal. at 450 °C or RT Mn and Au dep. on 7×7 + anneal. at 450 °C
10×2	0.1	0.6	1.15–1.20	RT Mn dep. on 5×2 -Au + anneal. at 350 °C
$2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$	0.012	1.0	1.0	RT Mn dep. on $\alpha-\sqrt{3}$ -Au + anneal. 350 °C

reconstructions. It was found that small Mn amounts of ≤ 0.1 ML induce a removal of the original reconstructions, 5×2 -Au and $\alpha-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au, and develop new ordered structures, including 8×2 , 10×2 , and $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}R \pm 10.9^\circ$. Their compositions and preparation procedures were summarized in Table 1. As the Mn content in all structures is very low (typically, about one Mn atom per relatively large unit cell), they could be identified as Mn-diluted Au/Si(111) reconstructions. Scanning tunneling spectroscopy measurements demonstrated that the $2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$ structure exhibits electronic properties similar to those of the $\alpha-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au phase (which is reported to be metallic), while the 8×2 and 10×2 structures show up as semiconducting. Among these two, the 8×2 structure is characterized by a wider band gap, higher stability, and easier preparation procedure.

Acknowledgments

Part of this work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant Nos. 09-02-00094 and 09-02-00022), and the Russian Federal Agency for Science and Innovations (Grant Nos. P1284, and NSH-4634.2010.2).

References

[1] I. Zutić, J. Fabian, S.D. Sarma, Rev. Mod. Phys. 76 (2004) 323.

- [2] H. Ohno, Nat. Mater. 9 (2010) 952.
 [3] T. Dietl, Nat. Mater. 9 (2010) 965.
 [4] N. Samarth, Nat. Mater. 9 (2010) 955.
 [5] Q. Xiao, S. Kawajiri, T. Monchesky, R. Gordon, E. Crozier, J. Phys. Conf. Ser. 190 (2009) 012101.
 [6] C. Hirjibehedin, C.-Y. Lin, A. Otte, M. Ternes, C. Lutz, B. Jones, A. Heinrich, Science 317 (2007) 1199.
 [7] S.G. Azatyan, M. Iwami, V.G. Lifshits, Surf. Sci. 589 (2005) 106.
 [8] M.H. Tsai, J.D. Dow, P.A. Bennett, D.G. Cahill, Phys. Rev. B 48 (1993) 2486.
 [9] M. Odagiri, I. Mochizuki, Y. Shigeta, A. Tosaka, Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 151911.
 [10] S.A. Parikh, M.Y. Lee, P.A. Bennett, Surf. Sci. 356 (1996) 53.
 [11] I. Matsuda, F. Nakamura, K. Kubo, T. Hirahara, S. Yamazaki, W.H. Choi, H.W. Yeom, H. Narita, Y. Fukuya, M. Hashimoto, A. Kawasuo, M. Ono, Y. Hasegawa, S. Hasegawa, K. Kobayashi, Phys. Rev. B 82 (2010) 165330.
 [12] D.V. Gruznev, I.N. Filippov, D.A. Olyanich, D.N. Chubenko, I.A. Kuyanov, A.A. Saranin, A.V. Zotov, V.G. Lifshits, Phys. Rev. B 73 (2006) 115335.
 [13] S. Higashi, Y. Ikedo, P. Kocán, H. Tochihara, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 013104.
 [14] S. Higashi, P. Kocán, H. Tochihara, Phys. Rev. B 79 (2009) 205312.
 [15] S.G. Azatyan, O.A. Utas, N.V. Denisov, A.V. Zotov, A.A. Saranin, Surf. Sci. 605 (2011) 289.
 [16] M. Hortamani, P. Kratzer, M. Scheffler, Phys. Rev. B 76 (2007) 235426.
 [17] I. Barke, F. Zheng, S. Bockenhauer, K. Sell, V.V. Oeynhausen, K.H. Meiwes-Broer, S.C. Erwin, F.J. Himpsel, Phys. Rev. B 79 (2009) 155301.
 [18] S.C. Erwin, I. Barke, F.J. Himpsel, Phys. Rev. B 80 (2009) 155409.
 [19] H.S. Yoon, S.J. Park, J.E. Lee, C.N. Whang, I.W. Lyo, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 096801.
 [20] T. Nagao, S. Hasegawa, K. Tsuchie, S. Ino, C. Voges, G. Klos, H. Pfnür, M. Henzler, Phys. Rev. B 57 (1998) 10100.
 [21] A.L. Chin, F.K. Men, Phys. Rev. B 76 (2007) 073403.
 [22] Y.G. Ding, C.T. Chan, K.M. Ho, Surf. Sci. 275 (1992) L691.
 [23] I.H. Hong, D.K. Liao, Y.C. Chou, C.M. Wei, S.Y. Tong, Phys. Rev. B 54 (1996) 4762.
 [24] J.Y. Lee, M.H. Kang, J. Korean Phys. Soc. 55 (2009) 2460.
 [25] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, M. Katayama, Surface Science. An Introduction, Springer-Verlag, Berlin, 2003, p. 200.
 [26] A.A. Saranin, A.V. Zotov, V.G. Lifshits, J.T. Ryu, O. Kubo, H. Tani, T. Harada, M. Katayama, K. Oura, Surf. Sci. 429 (1999) 127.
 [27] G. Le Lay, Surf. Sci. 132 (1983) 169.
 [28] H. Sakai, E.A. Khramtsova, A. Ichimiya, Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L755.
 [29] E.A. Khramtsova, H. Sakai, K. Hayashi, A. Ichimiya, Surf. Sci. 433 (435) (1999) 405.
 [30] C. Seifert, R. Hild, M. Horn-von Hoegen, R.A. Zhachuk, B.Z. Olshanetsky, Surf. Sci. 488 (2001) 233.
 [31] K.N. Altman, J.N. Crain, A. Kirakosian, J.L. Lin, D.Y. Petrovykh, F.J. Himpsel, R. Losio, Phys. Rev. B 64 (2001) 035406.
 [32] H.M. Zhang, T. Balasubramanian, R.I.G. Uhrberg, Phys. Rev. B 66 (2002) 165402.
 [33] J.N. Crain, K.N. Altmann, C. Bromberger, F.J. Himpsel, Phys. Rev. B 66 (2002) 205302.
 [34] J.K. Kim, K.S. Kim, J.L. McChesney, E. Rotenberg, H.N. Hwang, C.C. Hwang, H.W. Yeom, Phys. Rev. B 80 (2009) 075312.
 [35] C.Y. Ren, S.F. Tsay, F.C. Chuang, Phys. Rev. B 76 (2007) 075414.
 [36] W.H. Choi, P.G. Kang, K.D. Ryang, H.W. Yeom, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 126801.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения НИР были получены следующие результаты:

1. Проведен анализ экспериментальных данных. Подготовлен аналитический отчет.

2. Было проведено изучение адсорбции фуллеренов C₆₀ на поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$. На поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ были получены островки фуллеренов C₆₀ двух типов, различающиеся углом разориентации 0° и 19°. На поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ были сформированы массивы идентичных островков состоящих из 37 фуллеренов.

3. Приведены сведения о результатах реализации в 2012 г. индикаторов федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

4. Представлена презентация результатов по этапу №6 формате Microsoft PowerPoint.

Задачи данного этапа исследований выполнены полностью. По результатам НИР подготовлена и направлена в Nature Communications статья «Self-assembly of C₆₀ into Islands with Magic Sizes and Shapes Mediated by a Dynamical Moire Pattern» D.V. Gruznev, A.V. Matetskiy, L.V. Bondarenko, O.A. Utas, A.V. Zotov, A.A. Saranin, M.Y.Lai, J.P. Chou, C.M. Wei⁴, and Y.L. Wang

Разработанные в результате проведения НИР методы приготовления исходной поверхности с требуемой морфологией и реконструкцией, а также управления её химической активностью и электронными свойствами путём контролируемого формирования низкоразмерных систем заданного состава и атомной структуры будут иметь важное практическое значение. Результаты работы можно считать научно-техническим заделом по технологии формирования структур атомного масштаба с использованием самоорганизации атомов адсорбатов на поверхности полупроводниковых кристаллов в условиях сверхвысокого вакуума. Такие системы могут быть использованы как элементы памяти, активные элементы интегральных схем и межсоединений для твердотельной наноэлектроники. Научные результаты, экспериментальные методы, методики исследований могут найти применение при разработке учебных пособий, методических материалов, которые могут быть использованы в учебном процессе в рамках специальности «Наноматериалы». Результаты работы должны обеспечить конкурентоспособность Российской Федерации в области сверхвысоковакуумных нанотехнологий. Результаты работы являются результатами мирового уровня.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. M.Y. Lai and Y.L. Wang. Direct observation of two dimensional magic clusters // *Phys. Rev. Lett.* 81, 164 (1998).
2. B. Voigtländer, M. Kästner, and P. Šmilauer. Magic islands in si/si(111) homoepitaxy // *Phys. Rev. Lett.* 81, 858 (1998).
3. L. Vitali, M.G. Ramsey, and F.P. Netzer. Nanodot formation on the si(111)-(7 \times 7) surface by adatom trapping // *Phys. Rev. Lett.* 83, 316 (1999).
4. Y.L. Wang and M.Y. Lai. Formation of surface magic clusters: a pathway to monodispersed nanostructures on surfaces // *J.Phys.:Cond.Matt.*, 13:R589–R618, 2001.
5. M.Y. Lai and Y.L. Wang. Self-organized two-dimensional lattice of magic clusters // *Phys. Rev. B* 64, 241404(R)-241404-4(2001).
6. V.G. Kotlyar, A.V. Zotov, A.A. Saranin, T.V. Kasyanova, M.A. Cherevik, I.V. Pisarenko, and V.G. Lifshits. Formation of the ordered array of al magic clusters on si(111)7 \times 7 // *Phys. Rev. B* 66, 165401 (2002).
7. J.-L. Li, J.-F. Jia, X.-J. Liang, X. Liu, J.-Z. Wang, Q.-K. Xue, Z.-Q. Li, J.S. Tse, Z. Zhang, and S.B. Zhang. Spontaneous assembly of perfectly ordered identical-size nanocluster arrays // *Phys. Rev. Lett.* 88, 066101 (2002).
8. H.H. Chang, M.Y. Lai, J.H. Wei, C.M. Wei, and Y.L. Wang. Structure determination of surface magic clusters. // *Phys. Rev. Lett.* 92, 066103 (2004).
9. Y.L. Wang, A.A. Saranin, A.V. Zotov, M.Y. Lai, and H.H. Chang. Random and ordered arrays of surface magic clusters. *Internation.Rev.Phys.Chem.*, 27(2):317–360, 2008
10. L. Sanchez, R. Otero, J. M. Gallego, R. Miranda, and N. Martin. Ordering fullerenes at the nanometer scale on solid surfaces // *Chemical Review*, 109:2081, 2009.
11. W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W.A. Saunders, M. Y. Chou, and M.L. Cohen. Electronic shell structure and abundances of sodium clusters // *Physical Review Letters*, 52:2141, 1984.
12. X. Zhang, L. Tang, and Q. Guo. Low-temperature growth of c60 monolayers on au(111): island orientation control with site-selective nucleation // *Journal of Physical Chemistry C*, 114:6433–6439, 2010.
13. J. Kroger, N. Neel, H. Jensen, R. Berndt, R. Rurli, and N. Lorente. Molecules on vicinal au surfaces studied by scanning tunnelling microscopy // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18:S51, 2006.
14. W. Xiao, P. Ruffieux, K. Ait-Mansour, O. Gruning, K. Palotas, W.A. Hofer, P. Groning, and R. Fasel. Formation of a regular fullerene nanochain lattice // *J. Phys. Chem. B*, 110:21394, 2006.