

Российская академия наук
Дальневосточное отделение

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ИНСТИТУТ АВТОМАТИКИ И
ПРОЦЕССОВ УПРАВЛЕНИЯ ДВО РАН

УДК 539.23 : 539.216.1
ВГК ОКП
№ госрегистрации 01200960199
Инв. №

УТВЕРЖДАЮ
Директор института,
чл.-корр. РАН
_____ Кульчин Ю.Н.
« ____ » _____ 2011 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
ПОВЕРХНОСТЯХ

Государственный контракт от «3» сентября 2009 г. №П1420
в рамках ФЦП «Научные и научно- педагогические кадры инновационной России
2009-2013 годы»

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

_____ 20.07.11 Грузнев Д.В.
подпись, дата

Владивосток 2011

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель, с.н.с., к.ф.-м.н.	<u>20.07.11</u> подпись, дата	Грузнев Д.В.
Исполнители темы		
с.н.с., к.ф.-м.н.	<u>20.07.11</u> подпись, дата	Цуканов Д.А.
н.с., к.ф.-м.н.	<u>20.07.11</u> подпись, дата	Гвоздь И.В.
с.н.с., к.ф.-м.н.	<u>20.07.11</u> подпись, дата	Утас О.А.
м.н.с., к.ф.-м.н.	<u>20.07.11</u> подпись, дата	Олянич Д.А.
инженер	<u>20.07.11</u> подпись, дата	Чубенко Д.Н.
инженер	<u>20.07.11</u> подпись, дата	Денисов Н.В.
студент	<u>20.07.11</u> подпись, дата	Сергеенко Н.С.
студент	<u>20.07.11</u> подпись, дата	Машканцев Г.В.

РЕФЕРАТ

Отчет 80 с., 32 рис., 1 таб., 52 источника.

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

Цель работы - получение новых научных результатов по направлению «Нанотехнологии и наноматериалы» в рамках мероприятия 1.2.2. 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.

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

1. Подготовлены аннотированные справки по научным результатам НИР, полученным на I и II этапах.

2. Подготовлен аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований.

3. Используя сканирующую туннельную микроскопию, получены данные о росте островковых пленок золота на поверхности пленок MnSi, сформированных на подложках Si(111). Установлено, что в зависимости от структуры поверхности пленки MnSi коэффициент поверхностной диффузии адатомов золота может изменяться на несколько порядков величины.

4. Исследован рост субмонослойной пленки фуллеренов C₆₀ на поверхности Si(111) модифицированной атомами Co, имеющими ненулевой магнитный момент. Определены положения фуллеренов относительно кластеров кобальта. Установлено влияние доменов кластеров кобальта и дефектов между ними на формирование пленки фуллеренов.

5. Исследованы электронные структуры молекулярных слоев фуллерита на поверхностных реконструкциях кремния, модифицированных In и Au. Показаны формирования муарных суперструктур, основанных на топографических и электронных особенностях систем.

6. Приведены сведения о результатах реализации в 2011 г. индикаторов федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

7. Подготовлена презентация результатов по этапу «Исследования процессов формирования, структур и свойств наноматериалов (в том числе магнитных) на модифицированных полупроводниковых поверхностях» 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 «Наноматериалы».

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	9
1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I этапе.....	11
2. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на II этапе.....	12
3. Аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований.....	14
4. Отчет по обобщению и оценке результатов исследований наноструктур, полученных методом использования субмонослойных поверхностных реконструкций в качестве модификаторов поверхности.....	19
4.1 Структуры поверхности плёнок $MnSi/Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$	19
4.2 Рост субмонослойной пленки фуллеренов C_{60} на поверхности $Si(111)$, модифицированной атомами Co , имеющими не нулевой магнитный момент.....	34
4.3 Молекулярные слои фуллеренов на поверхностной реконструкции $Au/Si(111)$ и их электронные свойства.....	41
4.4 Рекомендации по использованию результатов проведенных НИР.....	56
4.5 Публикации результатов НИР.....	57
7. Заключение.....	58
Список использованных источников.....	60
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	65
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	67

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 применяются следующие обозначения и сокращения:

ДС – доменные стенки

КТ – комнатная температура

СТМ – сканирующая туннельная микроскопия

МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия

МС – монослой

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ДМЭ – дифракция медленных электронов

СВВ – сверхвысоковакуумный

ЭОС – электронная оже-спектроскопия

ФЭС – фотоэлектронная спектроскопия

АСМ – атомная силовая микроскопия

ЛПЭС - локальная плотность электронных состояний

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе элементов, обладающих магнитными свойствами, в настоящее время привлекают все больше внимания ввиду их потенциальной значимости при создании элементной базы спин-поляризованных устройств, основанных на детектировании спин-поляризованного тока в твердотельных системах. Среди прочих многообещающих групп материалов, существенное внимание сейчас направлено на разбавленные магнитные полупроводники из-за их уникальных свойств (например, из-за возможности управлять их магнитными свойствами с помощью электрического поля). Под разбавленным магнитным полупроводником обычно подразумевается некоторый материал с контролируемым внедрением малого количества атомов переходных 3d металлов в полупроводниковую матрицу. Помимо ферромагнитных материалов (кобальт и др.) наиболее подходящим кандидатом в качестве магнитной примеси является переходной 3d металл марганец (Mn). Интеграция свойств данного материала с хорошо развитыми кремниевыми технологиями дает перспективы формирования низкоразмерных ферромагнитных полупроводниковых структур на основе кремния и марганца.

Расширение базы электронных приборов, созданных с использованием наноматериалов и структур пониженной размерности, требует систематического исследования электронных свойств таких материалов и структур. На ранних этапах данного проекта были получены различные структуры на подложках кремния, имеющие необычные для конкретных систем атомные устройства, морфологические особенности и т.п. Основой метода, использованного в рамках проекта, является использование субмонослойных поверхностных реконструкций в качестве модификаторов поверхности образцов для изменения свойства подложек (таких как периодичность, расположение адсорбционных позиций и др.) и, как следствие, процессов самосборки нанообъектов на поверхности. При помощи такого подхода получены молекулярные структуры на основе органического вещества $C_{15}H_8N_2O_2$. На текущем этапе проекта были проведены исследования электронных свойств молекулярных структур, сформированных с использованием этого метода. В качестве объекта исследований выбрана молекула C_{60} – фуллерен, обладающая набором интересных электронных свойств, которые делают ее перспективным материалом для наноэлектроники. В ряде экспериментальных работ было отмечено, что осажденные фуллерены в составе плотноупакованного молекулярного слоя различаются по СТМ контрасту, т.е. часть молекул проявляется на СТМ изображениях ярче, чем остальные молекулы. Данное явление может проявляться вследствие различий в электронных структурах молекул. В частности, возникновение «тусклых» фуллеренов связывают с формированием «ямок» на поверхности металлов (Au, Pt, Ag, Cu) под молекулой, что приводит к переносу заряда от подложки к молекуле. Различный контраст также может быть обусловлен и

топографическими причинами. Изучение данной проблемы актуально с точки зрения создания молекулярных устройств на кремнии, формирования наноконтактов и т.п.

В рамках данного проекта на данном этапе получены данные о росте островковых пленок золота на поверхности пленок MnSi, сформированных на подложках Si(111). Исследован рост субмонослойной пленки фуллеренов C₆₀ на поверхности Si(111) модифицированной атомами Co, имеющими ненулевой магнитный момент. Также были проведены исследования молекулярных слоев фуллеренов C₆₀ на некоторых поверхностных реконструкциях и исследованы электронные структуры адсорбированных фуллеренов методом сканирующей туннельной спектроскопии. Показано формирование упорядоченных суперрешеток, возникающих как вследствие разности высот осажденных молекул, так и вследствие разных электронных структур молекул, находящихся непосредственно на тримере Au и между тримерами. Различия в электронных структурах обусловлены переносом заряда из подложки в фуллерен.

Исполнитель: Учреждение Российской академии наук Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН (г. Владивосток).

1. АННОТИРОВАННАЯ СПРАВКА ПО НАУЧНЫМ РЕЗУЛЬТАТАМ НИР, ПОЛУЧЕННЫМ НА I ЭТАПЕ

В результате выполнения проекта в рамках I этапа по проблеме «Исследования начальных стадий формирования наноструктур на модифицированных полупроводниковых поверхностях» были проведены следующие исследования:

1. Проведен анализ научно-технической литературы, относящейся к разрабатываемой теме. Подготовлен аналитический обзор. Сформулированы возможные направления решения задач и дана их сравнительная оценка. Проведены выбор и обоснование оптимального направления исследований и способов решения поставленных задач. Разработан план проведения научных исследований.

2. Проведены экспериментальные исследования процессов адсорбции Au на поверхность Si(111), модифицированной реконструкцией Si(111)5,55×5,55-Cu. Было показано, что модификация поверхности Si(111) путем создания на ней поверхностной реконструкции Si(111)5,55×5,55-Cu изменяет режим роста пленки Au. В отличие от адсорбции Au на чистую поверхность Si(111), для которой характерно образование силицидного слоя, в системе Au/5,55×5,55-Cu наблюдается рост сплошной эпитаксиальной пленки Au с гладкой поверхностью.

Улучшенная морфология поверхности пленки Au и подавление формирования объемного силицида, в сравнении с обычной системой Au/Si(111)7×7, находит отражение в улучшении электрических свойств. Так, удельная поверхностная проводимость образцов Au/Si(111)5,55×5,55-Cu с покрытием 13 МС составляет примерно 0,01 См/ , что приблизительно в три раза выше, чем образцов Au/Si(111)7×7.

3. Проведены экспериментальные исследования адсорбции Co на поверхности Si(111) и Si(100), модифицированных реконструкциями Si(111)5,55×5,55-Cu и Si(100)-c(4×12)-Al, соответственно.

Показано, что внедрение поверхностной реконструкции Si(100)-c(4×12)-Al в границу раздела Co/Si(100) изменяет режим роста Co с 2D на 3D по сравнению с адсорбцией на атомно-чистую поверхность кремния. Установлено, что островки не образуют упорядоченных массивов, но ориентированы вдоль основных кристаллографических направлений поверхности Si(100).

Показано, что при адсорбции Co на реконструкцию Si(111)5,55×5,55-Cu при комнатной температуре формируется слабоупорядоченный слой металлического Co с сохранившейся реконструкцией в границе раздела Co/Si.

4. Проведены патентные исследования по заданию «Формирование металлических и полупроводниковых наноструктур на монокристаллических поверхностях». Показана актуальность выбранного направления исследований.

2. АННОТИРОВАННАЯ СПРАВКА ПО НАУЧНЫМ РЕЗУЛЬТАТАМ НИР, ПОЛУЧЕННЫМ НА II ЭТАПЕ

На II этапе исследований по проблеме: «Исследования атомных структур и свойств нанообъектов (в том числе органических) на модифицированных полупроводниковых поверхностях» выполнены исследования процессов формирования органических наноструктур, для которых характерна диссоциация на «чистой» поверхности кремния. Для решения данной проблемы был использован подход, заключающийся в модификации поверхности кремния созданием на ней атомных реконструкций. Также были проведены исследования динамики адатомов германия на модифицированной поверхности кремния и исследована стабильность некоторых поверхностных реконструкций к окислению.

Так были получены следующие результаты:

1. С помощью сканирующей туннельной микроскопии и расчетов из первых принципов, была изучена динамика атомов Ge, адсорбированных на реконструированной поверхности Si(111)5,55×5,55-Cu. Эта поверхность представляет собой квази-периодический несоразмерный слой дисилицида меди Cu₂Si моноатомной толщины, структура которого образована атомами Cu, адсорбированных в положениях H₃ (атомами Cu(H₃)) и занимающими замещающие положения в верхнем слое бислоя Si(111) (атомами Cu(Su)). Установлены механизмы образования атомных кластеров, на поверхности формируется массив атомных кластеров, включая димеры, тримеры, тетрамеры и пентамеры, причем тримеры встречаются наиболее часто.

2. Изучена зависимость поверхностной проводимости слоистой структуры Au/Si(111)5,55×5,55-Cu от толщины пленки Au и величины экспозиции в кислороде. Установлено, что экспозиция исходной поверхности Si(111)5,55×5,55-Cu, а также образцов с покрытием Au в диапазоне 1-3 монослоев в кислороде приводит к значительному падению проводимости. При этом проводимость образцов с покрытием Au более 3 монослоев остается практически неизменной, что связано с тем, что, начиная с 3 монослоев, на поверхности Si(111)5,55×5,55-Cu формируется сплошная пленка Au.

3. Установлено влияние атомной структуры поверхности на самоорганизацию органических молекул. Адсорбция органического вещества триптантрин (C₁₅H₈N₂O₂) на поверхность атомно-чистого кремния ориентации (111) приводит к формированию неупорядоченной поверхности. При создании на поверхности реконструкции Si(111)5,55×5,55-Cu диссоциация молекул не происходит, в результате чего молекулы C₁₅H₈N₂O₂ образуют комплексы из нескольких молекул в форме наноклец. На поверхности Si(111) с реконструкцией 4×1-In молекулы триптантрина адсорбируются в пространство между рядами In поверх π-связанных цепочек Si, формируя квазиодномерные волнистые молекулярные цепочки. На гладкой

поверхности (реконструкция $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$) молекулы триптантрина при комнатной температуре образуют двумерный молекулярный газ.

3. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ О ПРОВЕДЕНИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Тенденция минитюаризации электронных структур уже более 40 последних лет описывается законом Мура, который гласит, что число транзисторов на кристалле микросхемы удваивается каждые два года, причем происходит это, в первую очередь, за счет уменьшения размеров транзисторов и других элементов микросхемы. Оценка, основанная на экстраполяция закона Мура, показывает, что при существующем темпе уменьшения размеров на рубеже 2015-2020 годов элементы микросхем будут иметь размеры нанометрового масштаба, то есть осуществится переход от микро- к нанoeлектронике. В последние годы все большее и большее внимание привлекает к себе изучение магнитных материалов на поверхности полупроводников. Это обусловленное их потенциальным применением в приборах сверхплотной записи информации, а также в спинтронных приборах. Несмотря на то, что данной проблеме посвящено много работ, как в зарубежной, так и отечественной печати, остаются большие сложности с миниатюризацией магнитных структур. Для осуществления перехода от микро- к нанoeлектронике в магнитных наноматериалах необходимо решить как минимум две проблемы. Первая проблема это научиться формировать низкоразмерные наноструктуры, которые бы обладали необходимыми магнитными свойствами. Причем, с точки зрения практического применения более актуальными являются исследования процессов роста низкоразмерных материалов на поверхности кремния, т.к. он является основным материалом микро- и нанoeлектроники. Вторую проблему выявили исследования проведенные за последние годы, которые показали, что с уменьшением размерности приводит к изменению физических свойств наноструктур. С уменьшением размерности, в нанобъектах кардинально изменяются структура, плотность энергетических состояний, электрофизические свойства, температуры фазовых переходов и другие характеристики материалов. Эта работа посвящена решению первой из перечисленных проблем.

С другой стороны, в последнее время большое развитие получил новый подход к построению электронных устройств, опирающийся не на заряд электрона, а на его спин – спинтроника. Спинтроника (от спин и электроника) - это область квантовой электроники, в которой для физического представления информации наряду с зарядом используется спин частиц, связанный с наличием у них собственного механического момента. Использование спина электрона в качестве носителя информации может достаточно сильно упростить создание материальной базы будущих спинтронных приборов. Основными материалами, необходимыми для создания спинтронных приборов, должны быть материалы, имеющие ферромагнитные или антиферромагнитные свойства. Создание ферромагнитных тонких плёнок и наноструктур на поверхностях полупроводников в последнее время привлекает повышенное внимание из-за их потенциальной возможности быть использованными в спинтронных приборах. 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. Прежде, чем проводить исследования спинтронных свойств данной системы, необходимо исследовать ее структурные характеристики. Таким образом, исследование системы марганец (адсорбат) — поверхность кремния является обязательным этапом в комплексном изучении системы Mn/Si для дальнейшего развития фундаментальной науки и решения практических задач.

Эксперименты проводились на сверхвысоковакуумной исследовательской системе Omicron STM 1, с рабочим давлением $\sim 2 \times 10^{-10}$ торр. Атомарно чистая поверхность Si(111) 7×7 приготавливалась *in situ* с помощью серий быстрого прогрева образца до 1280°C, после загрузки в камеру образцы в обязательном порядке дегазировались несколько часов при 600°C. Напыление марганца проводилось из эффузионной ячейки со скоростью 1 МС/мин, кремний сублимировался из нагреваемой током полоски кремния со скоростью 0,5 МС/мин. В экспериментах с осаждением золота напыление Au проводилось с вольфрамовой нити, покрытой золотом, со скоростью 0,4 МС/мин. Скорость напыления Mn определялась по формированию непрерывной плёнки MnSi толщиной 2 ЧС, для которой известно, что покрытие марганца в ней составляет 8/3 МС. Скорость осаждения Si определялась из занимаемой доли поверхности двумерными островками Si, которые эпитаксиально выросли на поверхности Si(111) 7×7 после осаждения субмонослойного покрытия Si и отжига. Определение скорости напыления Au проводилась по формированию на поверхности структуры Si(111) 5×2 -Au, которая, как недавно было подтверждено, содержит 0,6 МС золота [1,2]. Точность определения скоростей напыления материалов составляла ~ 10 –15%. СТМ исследования проводились с помощью электрохимически травленных вольфрамовых игл, очищенных *in situ* нагревом. Все СТМ изображения записывались в режиме постоянного тока при комнатной температуре.

С помощью метода сканирующей туннельной микроскопии мы определили, что помимо хорошо известной поверхности MnSi/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, которая имеет свойство четверного слоя структуры B20 с верхним слоем Si, поверхность другого типа может быть получена, если рост плёнки MnSi проходит в условиях дефицита Si. На СТМ изображении новая поверхность также демонстрирует гексагональную $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ реконструкцию, но её максимумы имеют более низкую

видимую высоту и сама поверхность менее рифлёная. Кроме того, максимумы новой поверхности занимают другие положения, чем максимумы обычной поверхности MnSi. А именно, они занимают положение в центре каждого второго треугольника, в углах которого должны располагаться максимумы обычной поверхности. Данные факты могут быть легко объяснены, если считать, что новая поверхность соответствует четверному слою (ЧС), в котором самый верхний Si слой отсутствует, и поверхность, получается, покрыта Mn атомами. Мы условно назвали такую поверхность, как поверхность «тройного слоя» («ТС»). Следовательно, каждый максимум, видимый на СТМ изображениях при обоих смещениях напряжения, соответствует, для случая ЧС поверхности, кремниевым тримерам или одному из двух возможных различных Mn тримеров для случая поверхности типа «ТС». Было показано, что «ТС» поверхность может быть преобразована в ЧС поверхность напылением на неё ~1 МС кремния с последующим отжигом при ~300°C. Осаждение таких адсорбатов, как Si, Mn и Au, на ЧС и «ТС» поверхности демонстрирует огромную разницу в свойствах этих двух поверхностей. Например, было найдено, что коэффициент диффузии адатомов Au по поверхности типа «ТС» в ~10 000 раз выше, чем для адатомов Au по поверхности типа ЧС.

С помощью метода сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) исследован рост субмонослойной пленки фуллеренов C₆₀ на поверхности Si(111) модифицированной атомами Co имеющими не нулевой магнитный момент. Определены положения фуллеренов относительно кластеров кобальта. Установлено влияние доменов кластеров кобальта и дефектов между ними на формирование пленки фуллеренов.

Молекулярная электроника в настоящее время рассматривается как один из потенциальных кандидатов на смену полупроводниковым технологиям. Фуллерены, обладающие уникальными способностями к химической модификации, вызывают исключительный интерес как с фундаментальной, так и технологической точек зрения ввиду наличия у легированных фуллеренов целого спектра перспективных для электронной промышленности свойств. В настоящее время большинство усилий направлено на создание молекулярных слоев C₆₀ и исследования их свойств на поверхностях металлов и атомно-чистых. Возможности модификации поверхности при помощи реконструкций для изменения характера адсорбции молекул становятся актуальными и начинают интенсивно исследоваться, однако работ по этому направлению в мировой научной литературе пока еще достаточно мало. Адсорбция фуллеренов на поверхности твердых тел в условиях сверхвысокого вакуума изучается достаточно давно, тем не менее исследования такого рода обычно ограничены поверхностями металлов и атомно-чистых полупроводников. С другой стороны, модификация поверхности подложки путем создания субмонослойных реконструкций может кардинально изменить многие основные свойства поверхности, что создает возможности создания на полупроводниковых подложках искусственных нано-размерных структур с

уникальными физическими свойствами. Исследования взаимодействия фуллеренов C_{60} с поверхностными реконструкциями металл/кремний представляет значительный интерес с точки зрения самоорганизованного роста наноструктур на основе молекул C_{60} .

Большое количество работ по осаждению фуллеренов на поверхности твердых тел посвящено адсорбции на чистые поверхности металлов и полупроводников. Адсорбция на поверхности металлов обычно приводит к формированию плотноупакованного молекулярного слоя с гексагональной решеткой. В тоже время в ряде случаев наблюдается существенное различие СТМ контраста (видимой высоты) осажденных молекул друг относительно друга. Данное явление может быть следствием или топографии или/и электронной структуры. В частности в случае поверхности Au(111) [3-5] ученые связывают возникновение «тусклых» фуллеренов с формированием ямок размерами в несколько атомов золота, что приводит к увеличению энергии связи фуллерен-подложка и увеличению переноса заряда от подложки к молекуле. Подобное «зарывание» фуллеренов в подложку наблюдается и в случае других металлических поверхностей, например, Au(110) [6], Pt(111) [7], Pt(110) [8], Ag(111) [9], Cu(111) [10].

На поверхности Si(111) 7×7 адсорбция C_{60} происходит отличным от случая металлических поверхностей образом: из-за сильного взаимодействия фуллеренов с оборванными связями поверхности и, таким образом, преобладания связи молекула-подложка над ван-дер-вальсовским взаимодействием между молекулами, фуллерены не образуют плотноупакованного молекулярного слоя [11]. В тоже время хорошо известно, что физико-химические свойства поверхности могут быть изменены через создание поверхностных реконструкций [17]. В частности в работах [12-16] исследуется адсорбция и поведение фуллеренов на поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag. Однако, осаждение фуллеренов на другие поверхностные реконструкции на кремнии слабо изучено. Так, есть несколько работ посвященных изучению систем: C_{60} /Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B [18], C_{60} /Si(111) 7×7 -Co [19], C_{60} /Si(111) 1×1 -Pb [21] и C_{60} /Bi(0001)/Si(111) [20].

В рамках данного проекта проводились исследования адсорбции C_{60} на Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au и её модификацию Si(111)-h- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In) методом СТМ, а также электронные свойства данных систем методом СТС.

Отличительной особенностью поверхностной реконструкции Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au является высокая плотность доменных стенок [22], в то время как в структуре Si(111)-h- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In) они отсутствуют [23]. На обеих реконструкциях фуллерены образуют плотноупакованный молекулярный слой. В тоже время фуллерены внутри одного слоя отображаются с различным СТМ контрастом. В случае Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au данный контраст является отображением сети доменных стенок исходной структуры, а в случае Si(111)-h- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In) он определяется положение части фуллеренов слоя в симметричных позициях относительно структуры подложки.

Следует также заметить, что в случае нескольких молекулярных слоев данный контраст переходит в последующие слои, постепенно размываясь и угасая.

Эксперименты проводились в условиях сверхвысокого вакуума ($7,0 \times 10^{-11}$) на оборудовании производства Omicron. Атомарно чистая поверхность Si(111)7x7 получалась путем отжига образца при температуре 600°C в течении нескольких часов с последующими кратковременными отжигами при температуре 1300°C в течении 30 – 60 с. Золото осаждалось с покрытой золотом вольфрамовой проволоки, индий из танталовой корзинки, а фуллерены C₆₀ сублимировались из молибденового тигля. Для СТМ исследований использовались как вольфрамовые иглы, приготовленные методом электрохимического травления, так и платино-иридиевые иглы, приготавливаемые механическим путем.

Было обнаружено, что адсорбция фуллеренов C₆₀ на реконструкции Si(111)- α - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au и Si(111)-h- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Au,In) приводит к формированию модулированного молекулярного слоя C₆₀ со специфическим контрастом ярких/темных фуллеренов. Природа этого контраст оказалась отличной от случая роста молекулярного массива на поверхности металлов (Au(111), Pt(111), Cu(111) и др.), где появление темных фуллеренов связывают с образованием ямок, в которые садиться молекула. Оказалось, что поверхности Au/Si(111) остаются неизменными, а их упорядочение отвечает за появление ярких/темных по контрасту C₆₀. В случае Si(111)- α - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au появление ярких/темных по контрасту фуллеренов связано с отражением молекулярным слоем структуры доменных стенок исходной реконструкции. Разный контраст в данном случае имеет электронную природу и объясняется различиями в электронной структуре молекул, адсорбированных на металлические тримеры Au и между ними. Особенно ярко различия проявляются в незаполненных электронных состояниях молекул, где наблюдаются существенное смещения LUMO (нижнее незаполненное состояние), связанные с переносом заряда из подложки в молекулярный слой.

Для исследования адсорбции фуллеренов на поверхности без доменных стенок нами была выбрана та же поверхность Si(111)- α - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au, но модифицированная индием. Известно, что осаждение 0,5 МС In на Si(111)- α - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au и последующий кратковременный отжиг при 600°C приводит к исчезновению доменных стенок и формированию гомогенной структуры Si(111)-h- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Au,In). В случае гомогенной Si(111)-h- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Au,In) происходит формирование муарной структуры, которая имеет топологическую, а не электронную природу и обусловлена периодическим расположением фуллеренов в симметричных адсорбционных положений, то есть яркие C₆₀ находятся строго над золотыми тримерами и образуют решетку Si(111) $\sqrt{129} \times \sqrt{129}$. Структурные и электронные свойства первого молекулярного слоя распространяются на следующие слои фуллерена вследствие большого дебаевского радиуса экранирования: размытый контраст ярких/темных фуллеренов сохраняется даже в четвертом слое.

4. ОТЧЕТ ПО ОБОБЩЕНИЮ И ОЦЕНКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ наноструктур, полученных методом использования субмонослойных поверхностных реконструкций в качестве модификаторов поверхности

4.1 Структуры поверхности плёнок $\text{MnSi}/\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$

Создание ферромагнитных тонких плёнок и наноструктур на поверхностях полупроводников в последнее время привлекает повышенное внимание из-за их потенциальной возможности быть использованными в спинтронных приборах. В частности, силициды марганца, выращенные на подложках Si, представляют особенный интерес вследствие их улучшенных свойств. Из литературных данных видно, что, в зависимости от условий роста, осаждение Mn на Si(111) может породить формирование целого набора основных наноструктур, включая наноточки [24–29], нанопроволок [30,31] и наноплёнок [32–40]. Наноплёнки представляют из себя слои моносилицида марганца (MnSi), имеющие структуру объёмного MnSi типа B20 [41] (рисунок 4.1). Такие плёнки могут быть сформированы двумя способами: напылением только слоя марганца с последующим отжигом (обычно, при 350–500°C), либо приготовлением слоёной структуры, состоящей из чередующихся слоёв Mn и Si, с последующим отжигом при несколько меньшей температуре (200–300°C). В последнем случае, наличие свободных и легкодоступных атомов кремния обеспечивает рост слоя моносилицида марганца с более гладкой поверхностью [34,37]. Формирование на поверхности непрерывного слоя MnSi начинается после напыления ~3 монослоёв (МС, 1 МС = $7,83\times 10^{14}$ атомов/см²) Mn, когда завершается формирование второго четверного слоя (ЧС) MnSi (для структуры B20). При меньшем количестве осаждённого на поверхность Si(111) марганца, наблюдается сосуществование островков MnSi, толщиной в 2 ЧС, с областями чистого кремния [32,36–38]. Элементарная ячейка 1×1 поверхности MnSi(111) примерно соответствует элементарной ячейке структуры $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-R30^\circ$ (несовпадение 3,2%), поэтому поверхность MnSi/Si(111) демонстрирует периодичность $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ как при исследовании методом дифракции медленных электронов (ДМЭ), так и методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). В литературных данных отмечается, что самый верхний слой структуры $\text{MnSi}/\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ состоит из марганцевых и кремниевых тримеров, где кремниевые тримеры располагаются на ~0,5 Å выше, чем тримеры Mn [38,39,41],

В исследовании, проведенном на данном этапе выполнения НИР, было обнаружено, что когда рост плёнки MnSi проходит в условиях дефицита кремния, поверхность плёнки покрыта структурой, отличной от обычной. Эта структура также выглядит на СТМ изображении в виде максимумов, упорядоченных в гексагональную решётку $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, однако эти максимумы имеет менее выраженную высоту и располагаются на других позициях по сравнению с максимумами $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ обычной структуры поверхности MnSi(111).

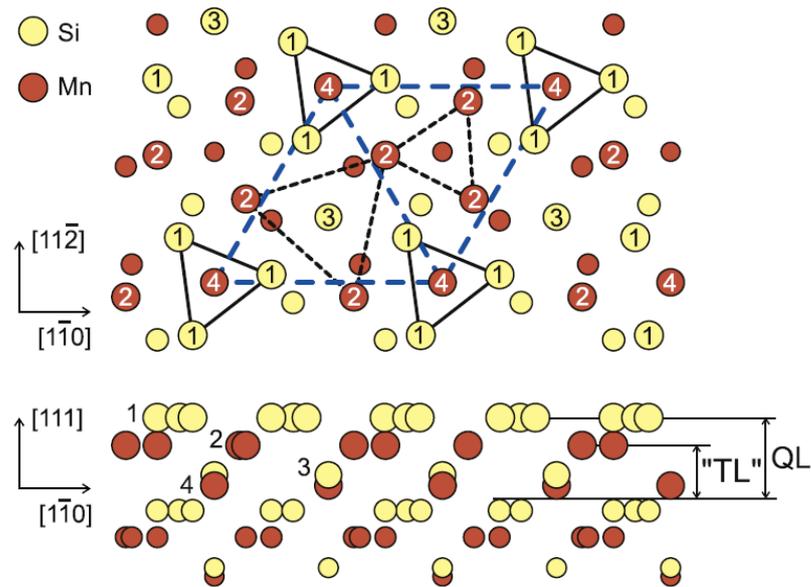


Рисунок 4.1 – Схематическая модель структуры плёнки MnSi типа B20 по работам [37,38,41]. На рисунке выделена элементарная ячейка, соответствующая $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ на Si(111). Светло-серые кружочки (жёлтые в цвете) показывают атомы Si, а тёмно-серые (красные в цвете) — атомы Mn. Тримеры Si в верхнем слое выделены треугольниками из сплошной линии, а тримеры Mn в первом марганцевом слое — треугольниками из пунктирной линии. Четверной слой (ЧС — QL на рисунке) и «тройной слой» («ТС» — “TL” на рисунке) указаны на виде сбоку. ЧС состоит из 4 различных слоёв (пронумерованных от 1 до 4), а «ЧС» состоит из 3 слоёв (пронумерованных от 2 до 4). На виде сверху все атомы, располагающиеся в разных 4 слоях, пронумерованы от 1 до 4 только для верхнего ЧС согласно нумерации на виде сбоку. Атомы более глубокого ЧС показаны кружочками меньшего размера

Возможно, что новая структура соответствует поверхности завершённого четверного слоя, в которой самые верхние кремниевые атомы отсутствуют, то есть, условно это можно считать как MnSi(111) поверхность с «тройным слоем» («ТС») (рисунок 4.1). «ТС» поверхность MnSi(111) проявляется как атомарно гладкая поверхность, в результате чего осаждённые на неё атомы обладают высокой подвижностью по сравнению с ЧС поверхностью. Например, атомы кремния, осаждённые на ЧС поверхность при комнатной температуре (КТ), формируют упорядоченный массив адатомов со структурой $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (таким образом создавая третий тип проявления структуры поверхности плёнки MnSi), тогда как на «ТС» поверхности они собираются в атомные кластеры неопределённой формы. У адатомов золота коэффициент диффузии по «ТС» поверхности превышает коэффициент диффузии по ЧС поверхности примерно в 10 000 раз, как было определено из отношения плотности островков Au, формирующихся на обеих поверхностях.

Постановка эксперимента

Эксперименты проводились на сверхвысоковакуумной исследовательской системе Omicron STM 1, с рабочим давлением $\sim 2 \times 10^{-10}$ торр. Атомарно чистая поверхность Si(111)7×7 приготавливалась *in situ* с помощью серий быстрого прогрева образца до 1280°C, после загрузки в камеру образцы в обязательном порядке дегазировались несколько часов при 600°C. Напыление марганца проводилось из эффузионной ячейки со скоростью 1 МС/мин, кремний сублимировался из нагреваемой током полоски кремния со скоростью 0,5 МС/мин. В экспериментах с осаждением золота напыление Au проводилось с вольфрамовой нити, покрытой золотом, со скоростью 0,4 МС/мин. Скорость напыления Mn определялась по формированию непрерывной плёнки MnSi толщиной 2 ЧС, для которой известно, что покрытие марганца в ней составляет 8/3 МС. Скорость осаждения Si определялась из занимаемой доли поверхности двумерными островками Si, которые эпитаксиально выросли на поверхности Si(111)7×7 после осаждения субмонослойного покрытия Si и отжига. Определение скорости напыления Au проводилась по формированию на поверхности структуры Si(111)5×2–Au, которая, как недавно было подтверждено, содержит 0,6 МС золота [1,2]. Точность определения скоростей напыления материалов составляла $\sim 10\text{--}15\%$. СТМ исследования проводились с помощью электрохимически травленных вольфрамовых игл, очищенных *in situ* нагревом. Все СТМ изображения записывались в режиме постоянного тока при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Различия в структуре поверхности пленок.

Для обеспечения свободного и легкодоступного кремния, необходимого для роста плёнок MnSi, вначале проводилось формирование слоёных структур из чередующихся слоёв Mn и Si при комнатной температуре, затем данные структуры отжигались при $\sim 300^\circ\text{C}$ в течение 5 мин. У всех слоёных структур первым слоем всегда был слой Mn, а закрывающим слоем всегда был слой Si. Покрытия Mn и Si в слоях, а также число пар слоёв Mn-Si выбиралось в зависимости от того, сколько четверных слоёв плёнка MnSi должна была быть. Покрытия Mn и Si определялось из расчета, что каждый четверной слой содержит 4/3 МС марганца и 4/3 МС Si. Также предполагалось, что дополнительные 2,08 МС Si от разрушенной структуры Si(111)7×7 чистой подложки тоже участвуют в росте плёнки MnSi, то есть кремния осаждалось меньше на 2,08 МС. Учитывая вышесказанное, количество Mn и Si в парном слое Mn-Si выбиралось так, чтобы обеспечить полностью необходимое количество Mn и Si для формирования плёнки MnSi толщиной 2 или 3 ЧС. Комбинируя такие 2 ЧС и 3 ЧС порции, мы могли формировать плёнки MnSi любой желаемой толщины, начиная с 2ЧС. Например, для формирования плёнки толщиной 3 ЧС необходимо $3 \times 1,33 = 4$ МС Mn и столько же Si. Считая, что 2,08 МС Si придёт из разрушенной Si(111)7×7 структуры, закрывающий Si слой должен содержать $4 - 2,08 = 1,92$ МС

кремния. Следовательно, слоевая структура для формирования плёнки MnSi толщиной 3 ЧС должна быть следующей: Si(1,92 МС)/Mn(4 МС)/Si(111).

Когда количество Mn и Si в слоях слоевой структуры является достаточным, сформированная плёнка MnSi на СТМ изображениях демонстрирует поверхность с $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ реконструкцией (рисунок 4.2 (а)), то есть похожей на ту, что наблюдалась в предыдущих СТМ исследованиях [32,36–38,42].

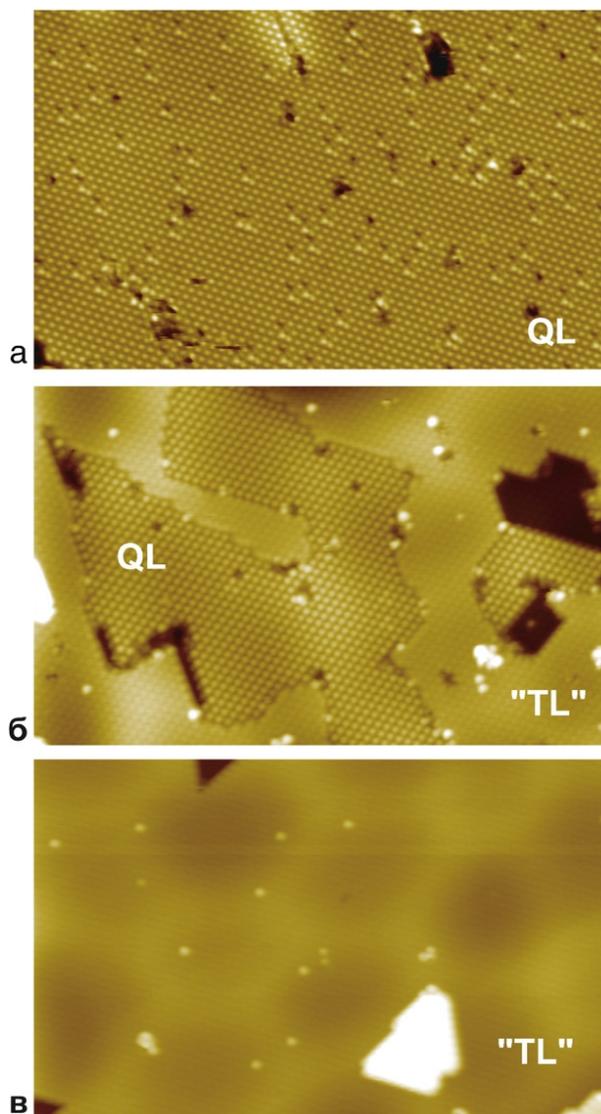


Рисунок 4.2 — СТМ изображение $500\times300\text{\AA}^2$ заполненных состояний ($-1,0\text{ В}$) плёнок MnSi приготовленных в условиях достаточного количества Si (а), а также в условиях среднего (б) и сильного (в) недостатка Si в процессе роста плёнки. Условия приготовления: (а)

Si(0,6МС)/Mn(2,7МС)/Si(111), (б) Si(2,6МС)/Mn(2,7МС)/

Si(2,0МС)/Mn(2,7МС)/Si(0,6МС)/Mn(2,7МС)/Si(111) и (в) Si(2,3МС)/Mn(2,7МС)/

Si(1,8МС)/Mn(2,7МС)/Si(0,6МС)/Mn(2,7МС)/Si(111) слоёные структуры, отожженные при 300°C .

На рисунках QL означает ЧС, а "TL" — «ТС»

Известно, что эта поверхность соответствует завершённой четверному слою MnSi с верхним слоем из атомов Si. Однако, если рост плёнки MnSi происходит в условиях дефицита кремниевых атомов (т.е., когда количество Si в завершающем верхнем слое или в других Si слоях слоевой структуры меньше, чем необходимое, что часто происходит, если плёнка достаточно толстая), то такая плёнка MnSi демонстрирует другую поверхностную структуру. В зависимости от недостатка Si, новая структура может покрывать как всю поверхность плёнки MnSi (на рисунке 4.2 (в)), так и сосуществовать с областями обычной $\text{MnSi/Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ реконструкции (на рисунке 4.2 (б)). Мы с некоторой осторожностью предполагаем, что новая поверхностная структура соответствует четверному слою MnSi, у которой верхний атомный слой кремния (1 МС Si) отсутствует (см. рисунок 4.1). Таким образом, это может быть обозначено как «тройной слой» («ТС») MnSi, это обозначение мы будем использовать в дальнейшем обсуждении результатов. Как будет показано дальше, с этим предположением все текущие наблюдения получают вполне естественное объяснение. В частности, мы обнаружили, что допыление ~ 1 МС кремния на такую «ТС» поверхность с последующим соответствующим отжигом преобразовывает её в обычную ЧС поверхность с верхним Si атомарным слоем (как будет показано дальше при описании экспериментов по напылению Si на поверхности плёнки MnSi).

Сейчас мы будем сравнивать структуры MnSi/Si(111) для поверхностей ЧС и «ТС». Нелишне отметить, что индивидуальные структурные особенности этих поверхностей очень похожи на СТМ изображения как при отрицательном, так и при положительном напряжении смещения (рисунок 4.3), указав, однако, что наблюдаемые СТМ особенности имеют больше топографическую природу, чем электронную. Например, можно отметить существование длиннопериодичных (~ 200 Å) поверхностных модуляций на каждом из 4-х СТМ изображений на рисунке 4.3. Существование таких поверхностных модуляций также отмечалось в недавно опубликованных работах [32,33,35], где предполагалось, что поверхность может быть изогнута из-за несовпадений постоянных решёток чистого кремния и плёнки силицида. Данное предположение согласуется с СТМ изображениями на рисунке 4.3, на которых хорошо видно, что местоположение, форма и периодичность таких модуляций не зависят от приложенного напряжения смещения, то есть в действительности они являются чисто топографической особенностью. Швинге с коллегами [33] определили, что подобные модуляции могут существовать у плёнок MnSi с толщиной вплоть до ~ 140 Å (~ 50 ЧС), пока с увеличением толщины плёнки напряжённость на ней не сбрасывается формированием винтовых дислокаций. В нашем исследовании мы определили минимальную толщину плёнки, при которой такие модуляции имеют место. Поверхностные модуляции наблюдаются с толщины 4 ЧС (рисунок 4.4 (б)), но отсутствуют на более тонких плёнках, т.е. для 2 ЧС (рисунок 4.2 (а)) и для 3 ЧС (рисунок 4.4 (а)).

Также необходимо отметить, что данные модуляции можно обнаружить как на поверхности типа ЧС, так и «ТС» поверхности.

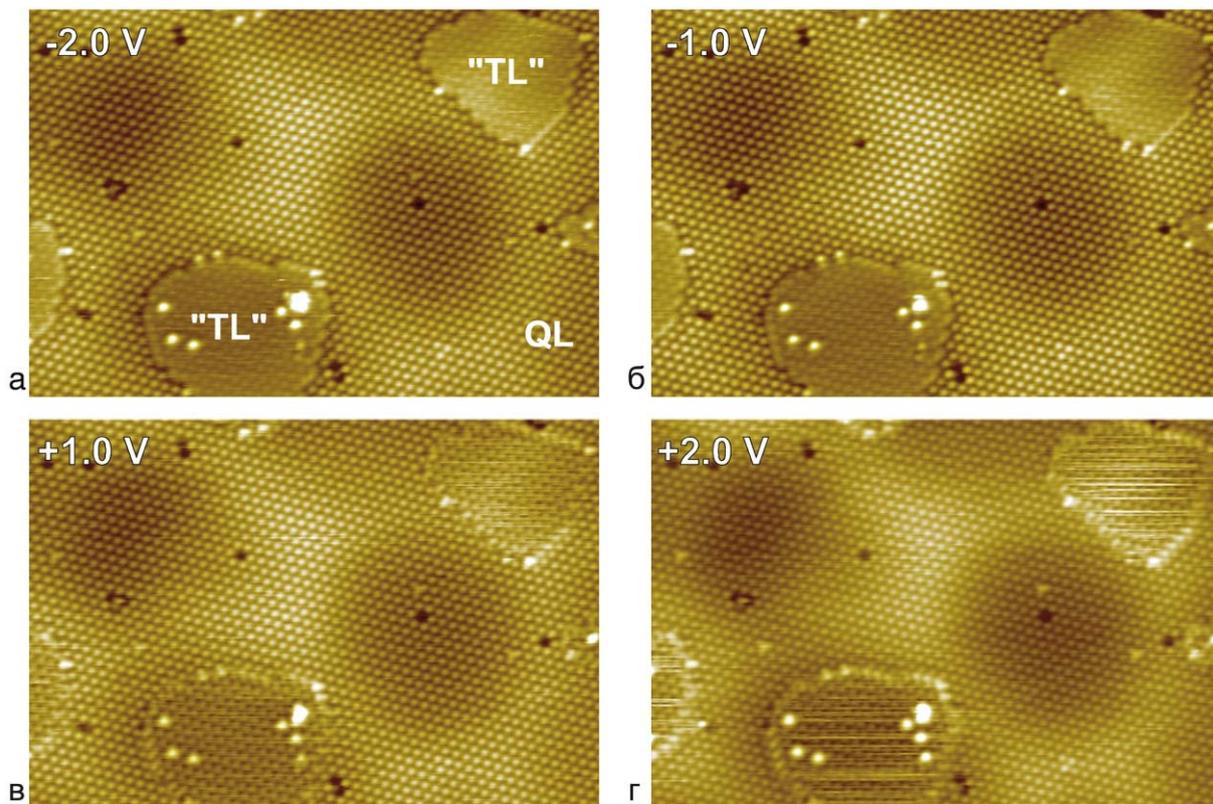


Рисунок 4.3 — STM изображения $500 \times 340 \text{ \AA}^2$ с одной и той же области поверхности Mn/Si(111), на которой сосуществуют домены типа ЧС и «ТС», полученные при $-2,0 \text{ В}$ (а), $-1,0 \text{ В}$ (б), $+1,0 \text{ В}$ (в), $+2,0 \text{ В}$ (г). Условия получения образца похоже на те, что были для поверхности на рисунке 4.2 (б). Можно увидеть, что все изображения имеют похожий вид, указывающий на то, что наблюдаемые STM особенности имеют в основном топографическую природу. На (а) QL означает ЧС, а "TL" — «ТС»

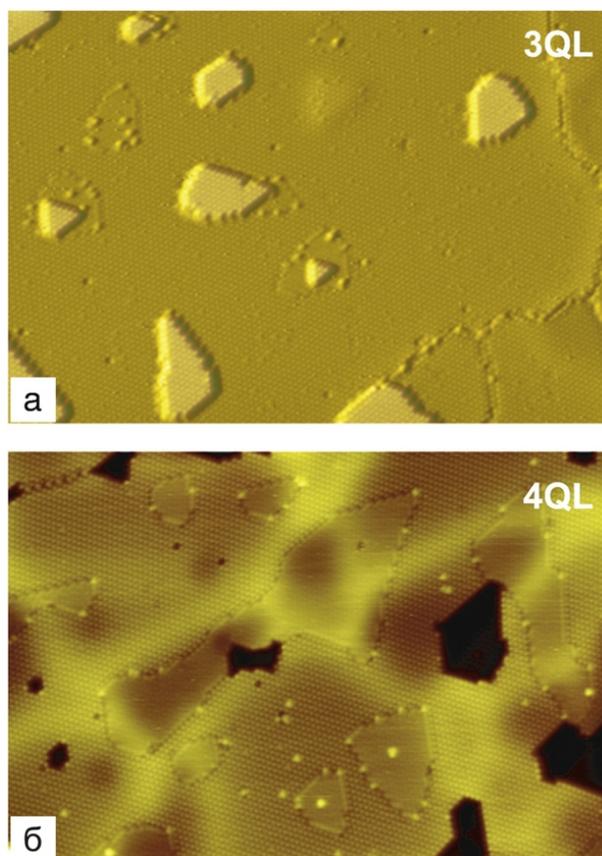


Рисунок 4.4 — СТМ изображения $800 \times 550 \text{ \AA}^2$ поверхностей плёнок MnSi толщиной 3 ЧС (а) и 4 ЧС (б). Длиннопериодическая поверхностная модуляция присутствует на 4 ЧС плёнке, но отсутствует на 3 ЧС плёнке. Условия получения: (а) Si(1,9МС)/Mn(2,7МС)/Si(111) и (б) Si(1,6МС)/Mn(2,7МС)/Si(1,8МС)/Mn(2,7МС)/ Si(111) слоеные структуры, отожженные при 300°C

Как и обычная ЧС, поверхность MnSi, поверхность типа «ТС» выглядит на СТМ изображениях в виде массива максимумов, упорядоченных в гексагональную решётку $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (рисунок 4.5). Но максимумы поверхности «ТС» имеют более низкую видимую высоту и сама «ТС» поверхность менее рифленая, чем ЧС поверхность (рисунок 4.5 (в)). Растягивание гексагональной сетки, узлы которой находятся на месте максимумов поверхности ЧС, на домен «ТС» поверхности (см. рисунок 4.5 (б)) демонстрирует, что максимумы «ТС» поверхности располагаются на других позициях: они лежат в центре каждого второго треугольника, углы которого являются ЧС максимумами (рисунок 4.5 (б)). Это легко объяснить, если считать, что плёнка MnSi имеет структуру типа B20 (рисунок 4.1), и предположить, что проявления на СТМ изображениях от поверхностей обоего типа являются проявлениями от атомов самого верхнего слоя. Если у ЧС поверхности каждый максимум наиболее вероятно соответствует тримеру кремния, то на «ТС» поверхности (у которой отсутствуют верхние тримеры Si) каждый максимум соответствует одному из двух неравных тримеров Mn. Тем не менее, окончательное определение происхождения СТМ максимумов, видных на поверхностях обоего типа, требует дальнейших

исследований. Поэтому, особо желательно провести теоретическое моделирование данных СТМ изображений. Отметим, что такие данные всё ещё отсутствуют даже для хорошо известной ЧС поверхности, у которой СТМ проявления были приписаны как верхним тримерам Si, так и верхним тримерам Mn [37,38].

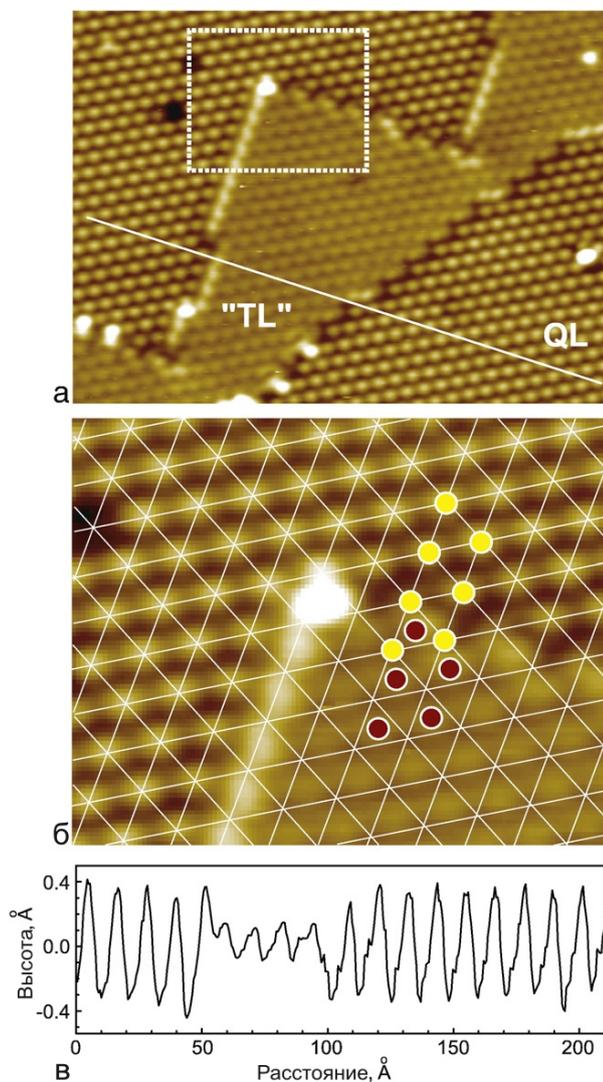


Рисунок 4.5 — (а) — СТМ изображение $200 \times 150 \text{Å}^2$ заполненных состояний ($-1,0 \text{ В}$) поверхности MnSi с сосуществующими доменами типа ЧС и «ТС» (указано как QL и «TL»). (б) — увеличенная область, выделенная пунктирной линией на (а), с наложенной на неё гексагональной сеткой, в которой узлы находятся в положении максимумов на ЧС поверхности (помечены жёлтыми кружочками). Видно, что местоположения максимумов на домене «ТС» (помечены красными кружочками) — центр треугольника, сформированный тремя максимумами ЧС. (в) — профиль вдоль белой линии на (а), демонстрирующий разницу в видимой высоте максимумов на ЧС и «ТС» поверхностях. На (а) QL означает ЧС, а «TL» — «ТС»

Поведение адсорбатов на различных структурах пленки.

Напыление небольшого количества адсорбатов (Si, Mn или Au) на ЧС и «ТС» поверхности демонстрирует большую разницу в их свойствах. Сначала рассмотрим случай напыления кремния на поверхность типа ЧС. Как показано на рисунке 4.6, напыление кремния на эту поверхность приводит к прогрессирующему увеличению числа дополнительных ярких максимумов в виде трёхсторонней пирамидки. Их плотность растёт линейно с увеличением покрытия Si, так, что каждый дополнительный яркий максимум соответствует одному адатому кремния (рисунок 4.7). Не лишне отметить, что похожие особенности также отмечались в предыдущих исследованиях, но их природа была предметом спора [32,37,38]. Кумар с коллегами в своей работе [32] указывали, что покрытие таких дополнительных максимумов составляет ~20%, и связывали их с Si адатомами. В противоположность им, Хирвонен Грицелиус с коллегами отмечали, что их покрытие составляет ~7%, и приписывали их адатомам Mn [15]. Но такая вероятность может быть исключена без всякого риска, так как напыление Mn при КТ приводит к формированию случайных структур разной формы, постоянно меняющих своё местоположение в процессе записи СТМ изображений при КТ (рисунок 4.8). Таким образом, наше исследование однозначно указывает, что дополнительные максимумы на ЧС поверхности MnSi являются адатомами Si, концентрация которых может точно контролироваться в широком диапазоне от ~5% до ~90% (т.е., от ~0,02 до ~0,30 МС) только напылением при комнатной температуре необходимого количества кремния (рисунок 4.7). Но необходимо иметь в виду, что выше ~75% начинают расти трёхмерные островки Si. В дополнение к поверхностям типа ЧС и «ТС», плёнка MnSi/Si(111) имеет как бы третий тип проявления, а именно, упорядоченный массив $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ адатомов Si (~1/3 МС) сверху поверхности ЧС (как показано на модели на рисунке 4.6 (ж)).

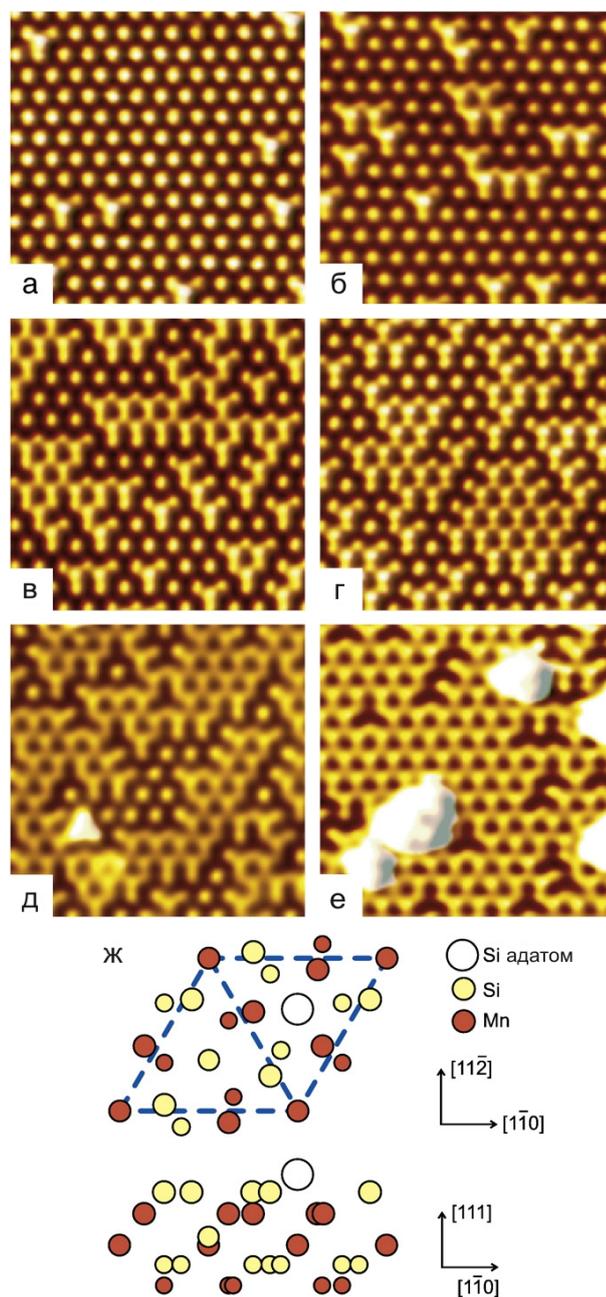


Рисунок 4.6 — Набор СТМ изображений $80 \times 80 \text{ \AA}^2$, иллюстрирующий изменение поверхности типа ЧС (а) после дополнительного осаждения на неё Si при КТ 0,05 МС (б), 0,10 МС (в), 0,16 МС (г), 0,21 МС (д), 0,26 МС (е). Первоначальная ЧС поверхность была приготовлена отжигом слоёной структуры Si(0,6МС)/Mn(2,7МС)/Si(111) при 300°C . (ж) — предполагаемая модель массива $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ адатомов Si (1/3 МС) на ЧС поверхности. Выбор половинки элементарной ячейки $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, занятой адатомом Si, — произвольный

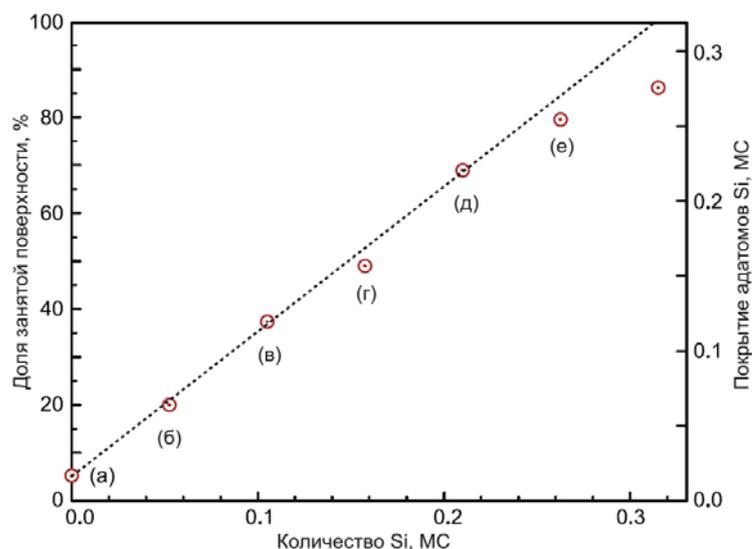


Рисунок 4.7 — Доля занятых дополнительными яркими максимума ячеек $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ на ЧС поверхности MnSi, как функция от количества Si, осаждённого при КТ. Буквами указаны ссылки на соответствующие изображения на рисунке 4.6. Пунктирной линией показан случай линейной зависимости, когда каждый дополнительный максимум соответствует одному адатому Si

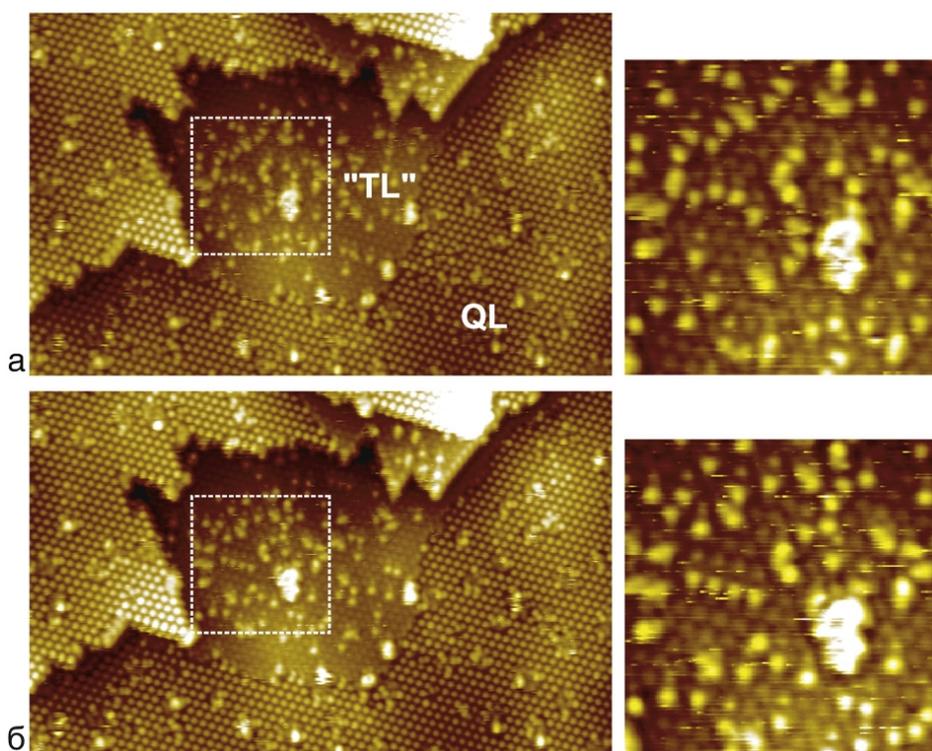


Рисунок 4.8 — (а) — СТМ изображение $500\times 320\text{\AA}^2$ заполненных состояний ($-1,0\text{ В}$) области поверхности MnSi с сосуществующими доменами типа ЧС и «ТС» после напыления 0,05 МС марганца при КТ. (б) — СТМ изображение того же участка поверхности через 3 минуты. Справа приведены увеличенные изображения регионов, выделенных на СТМ изображениях слева.

Хорошо видна разница в местоположении особенностей на этих двух изображениях. Условия подготовки начальной поверхности похоже на те, что были для образца на рисунке 4.2 (б). На (а)

QL означает ЧС, а “TL” — «ТС»

При напылении на поверхность типа «ТС», осаждённые атомы Si ведут себя совершенно по-другому. При комнатной температуре атомы кремния на ЧС поверхности существуют как отдельные кремниевые адатомы, но на «ТС» поверхности они формируют атомарные кластеры различной формы (рисунок 4.9 (а)). При слабом отжиге при $\sim 100^\circ\text{C}$ эти кластеры собираются в большие двумерные островки (кроме некоторых остающихся неизменными кластеров, которые, вероятнее всего, зацепились за дефекты на поверхности), тогда как отдельные адатомы Si на ЧС остаются неизменными (рисунок 4.9 (б)). Отжиг «ТС» поверхности с осаждёнными атомами Si при более высокой температуре в $\sim 300^\circ\text{C}$ преобразовывает её в ЧС поверхность. Трансформация может быть частичной, если осадить недостаточное количество кремния, как показано на рисунке 4.10 (б), где представлен результат прогрева «ТС» поверхности с осаждённым на неё 1 МС Si при 300°C . Как можно заметить, в дополнение к появляющимся ЧС доменам (учитывая и домены на двумерных островках) на поверхности остаются и домены «ТС». При начальном избытке осаждённого кремния первоначальная «ТС» поверхность не только целиком преобразуется в ЧС поверхность, но и на этой поверхности формируется упорядоченный массив $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ из адатомов Si. На рисунке 4.10 (в) показан подобный случай, когда поверхность типа «ТС», с осаждённым на неё $\sim 1,4$ МС кремния, была отожжена при 300°C . Получившаяся поверхность, как хорошо видно, очень похожа на ту, что представлена на рисунке 4.6 (г). Таким образом, можно сделать вывод, что поверхность «ТС» с осаждённым на ней Si является метастабильной и может быть преобразована в стабильную ЧС поверхность, но такая трансформация требует преодоления некоторого энергетического барьера и происходит только при температуре не ниже $\sim 300^\circ\text{C}$.

Результаты напыления Au на поверхности MnSi представлен на рисунке 4.11. Видно, что происходит формирование nanoостровков на обоих типах поверхности моносилцида марганца, но на ЧС поверхности присутствует много маленьких островков, тогда как на «ТС» поверхности островки более редкие и относительно большие. Отношение плотностей таких островков для двух поверхностей составляет, как минимум, значение ~ 20 . Согласно классической теории зародышеобразования [43], при диффузии по однородной поверхности и критическом размере зародыша, плотность островков (N) зависит от скорости напыления (F) и коэффициента поверхностной диффузии (D), как $N \propto (F/D)^{1/3}$. Так как скорость напыления была одинаковой (точно также, как и другие параметры роста), то можно приблизительно оценить, что коэффициенты диффузии Au по этим двум поверхностям различаются в $\sim 8\,000$ раз. Предполагается, что более точное значение даже больше, так как оценка плотности островков на «ТС» поверхности является, возможно, завышенной. Мы учитывали все nanoостровки Au на доменах типа «ТС». Однако существенная доля nanoостровков расположена на границах с доменами типа ЧС или на краях ступеней, а также существует достаточное количество островков

Au, которые имеют более маленький размер, и которые, возможно, лишь декорируют поверхностные дефекты.

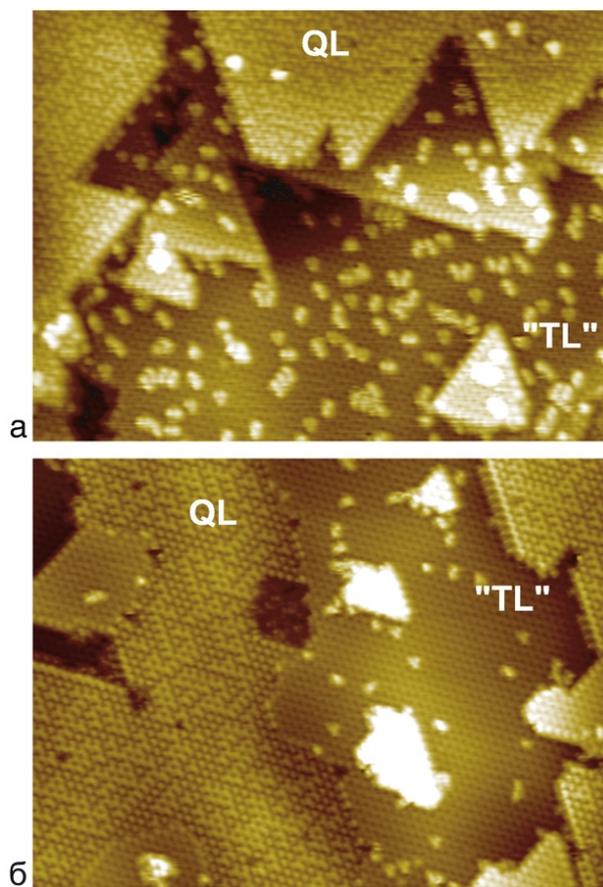


Рисунок 4.9 — СТМ изображения $500 \times 375 \text{ \AA}^2$ заполненных состояний ($-1,0 \text{ В}$) поверхности $\text{MnSi/Si}(111)$ с сосуществующими доменами типа ЧС и «ТС» после напыления $0,1 \text{ МС}$ кремния при КТ (а) и после последующего соответствующего отжига при $\sim 100^\circ\text{C}$ (б). Условия подготовки начальной поверхности похоже на те, что были для образца на рисунке 4.2 (б). На рисунках QL означает ЧС, а "TL" — «ТС»

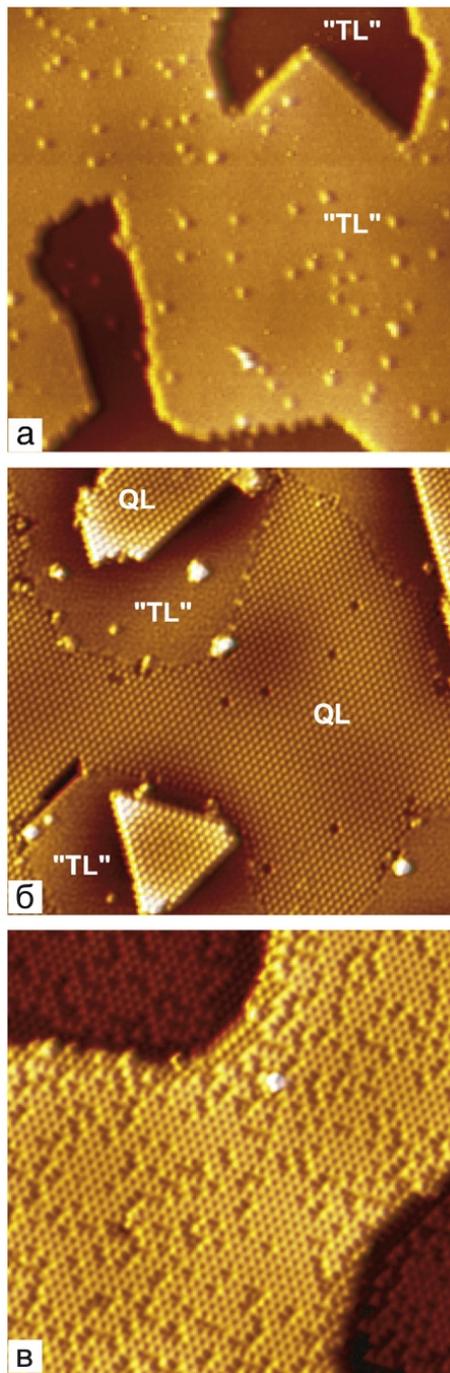


Рисунок 4.10 — (а) — СТМ изображение $320 \times 320 \text{ \AA}^2$ заполненных состояний ($-1,5 \text{ В}$) поверхности $\text{MnSi/Si}(111)$, у которой завершающий слой — поверхность «TL» (приготовлена отжигом при 300°C слоёной структуры $\text{Si}(4,0\text{MC})/\text{Mn}(4,0\text{MC})/\text{Si}(4,0\text{MC})/\text{Mn}(4,0\text{MC})/\text{Si}(1,0\text{MC})/\text{Mn}(4,0\text{MC})/\text{Si}(111)$). (б) — поверхность как на (а) после напыления при КТ $\sim 1,0 \text{ MC Si}$ с последующим отжигом при 300°C . (в) — поверхность как на (а) после напыления при КТ $\sim 1,4 \text{ MC Si}$ с последующим отжигом при 300°C . На рисунках QL означает ЧС, а «TL» — «ТС»

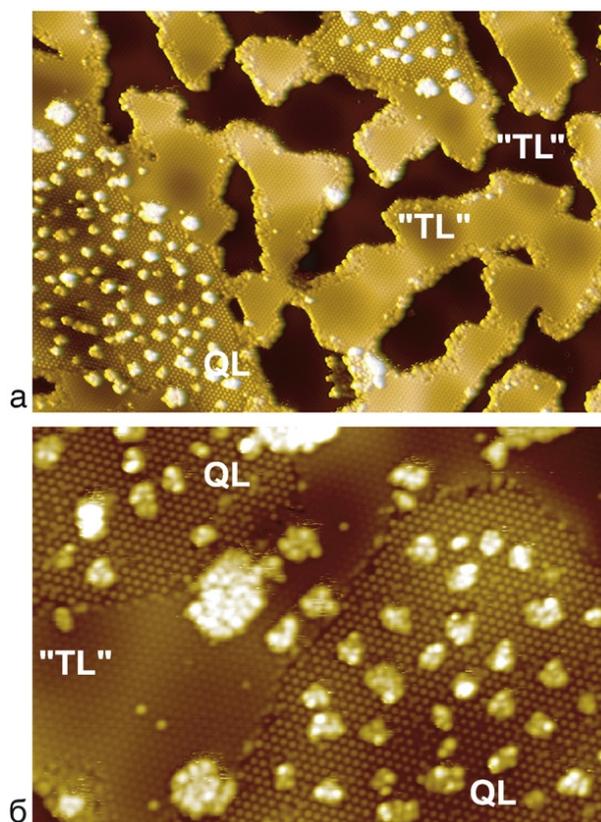


Рисунок 4.11 — СТМ изображение $1000 \times 700 \text{Å}^2$ (а) и $500 \times 350 \text{Å}^2$ (б) заполненных состояний ($-1,0 \text{ В}$) области поверхности $\text{MnSi}/\text{Si}(111)$ с сосуществующими доменами типа ЧС и «ТС» после напыления $0,25 \text{ МС}$ золота при КТ. Условия подготовки начальной поверхности похоже на те, что были для образца на рисунке 4.2 (б). На рисунках QL означает ЧС, а «TL» — «ТС»

Выводы

С помощью метода сканирующей туннельной микроскопии мы определили, что помимо хорошо известной поверхности $\text{MnSi}/\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, которая имеет свойство четверного слоя структуры B20 с верхним слоем Si, поверхность другого типа может быть получена, если рост плёнки MnSi проходит в условии дефицита Si. На СТМ изображении новая поверхность также демонстрирует гексагональную $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ реконструкцию, но её максимумы имеют более низкую видимую высоту и сама поверхность менее рифлёная. Кроме того, максимумы новой поверхности занимают другие положения, чем максимумы обычной поверхности MnSi. А именно, они занимают положение в центре каждого второго треугольника, в углах которого должны располагаться максимумы обычной поверхности. Данные факты могут быть легко объяснены, если считать, что новая поверхность соответствует четверному слою (ЧС), в котором самый верхний Si слой отсутствует, и поверхность, получается, покрыта Mn атомами. Мы условно назвали такую поверхность, как поверхность «тройного слоя» («ТС»). Следовательно, каждый максимум, видимый на СТМ изображениях при обоих смещениях напряжения, соответствует, для случая ЧС поверхности, кремниевым тримерам или одному из двух возможных различных Mn

триммеров для случая поверхности типа «ТС». Было показано, что «ТС» поверхность может быть преобразована в ЧС поверхность напылением на неё ~1 МС кремния с последующим отжигом при ~300°C. Осаждение таких адсорбатов, как Si, Mn и Au, на ЧС и «ТС» поверхности демонстрирует огромную разницу в свойствах этих двух поверхностей. Например, было найдено, что коэффициент диффузии адатомов Au по поверхности типа «ТС» в ~10 000 раз выше, чем для адатомов Au по поверхности типа ЧС.

В заключении хотелось бы отметить, что, хотя наше гипотетическое предположение о «ТС» поверхности с верхним Mn слоем хорошо объясняет экспериментальные результаты, для его окончательного подтверждения проведение необходимых компьютерных моделирований крайне желательно. Ниже приведены темы, которые в особенности требуют теоретического анализа: тест на стабильность MnSi поверхности с верхним Mn слоем, моделирование СТМ изображений для ЧС и «ТС» поверхностей, определение адсорбционных положений добавочных адатомов Si на поверхности типа ЧС, а также сравнение потенциальных барьеров для диффузии адсорбатов на поверхностях типа ЧС и «ТС».

4.2 Рост субмонослойной пленки фуллеренов C₆₀ на поверхности Si(111), модифицированной атомами Co, имеющими не нулевой магнитный момент.

С помощью метода сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) исследован рост субмонослойной пленки фуллеренов C₆₀ на поверхности Si(111) модифицированной атомами Co имеющими не нулевой магнитный момент. Определены положения фуллеренов относительно кластеров кобальта. Установлено влияние доменов кластеров кобальта и дефектов между ними на формирование пленки фуллеренов.

Эксперимент был выполнен в сверхвысоковакуумной установке STM-VT25 производства фирмы "Omicron Nanotechnology". Базовое давление в камере составляло 2×10^{-10} Торр. Атомарно-чистую поверхность образца Si(111)7×7 получали продолжительной дегазацией при температуре 600°C с последующим кратковременным отжигом при температуре 1280°C. Поверхность Si(111) $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -Co, используемую в дальнейшем в качестве подложки для адсорбции C₆₀, получали осаждением 0,2 монослоя (МС) ($1 \text{ МС} = 7,83 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$) Co на атомарно-чистую поверхность Si(111) при температуре 630°C согласно фазовой диаграмме [44]. Фуллерены осаждали на фазу Si(111) $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -Co из танталовой корзинки при комнатной температуре образца (КТ).

На рисунке 4.12 представлено СТМ изображение поверхности Si(111) $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -Co полученной после осаждения 0,2мс Co при температуре около 600°C.

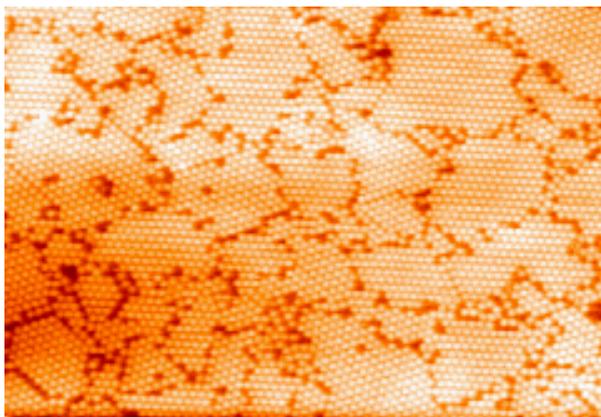


Рисунок 4.12 - СТМ изображение поверхности Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ -Co

Поверхность Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ -Co представляет собой соразмерные домены кластеров Co с периодичностью $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$, разделенные доменными стенками. Можно выделить два типа ориентации доменов поверхности Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ -Co повернутых друг относительно друга на угол около 21° . Каждый яркий максимум на рисунок 4.12 представляет собой ринг кластер кремния с атомом кобальта в центре [45]. Структурная модель кластера Co представлена на рисунке 4.13. В отличие от объемного кобальта, реконструкция Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ -Co не обладает ферромагнитными свойствами [46].

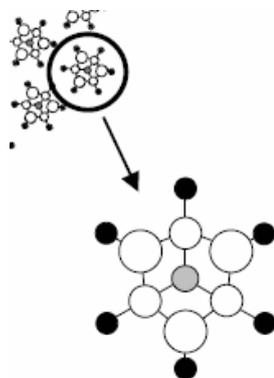


Рисунок 4.13 - Модель ринг кластера кобальта. Серым кружком обозначен атом Co, белыми – атомы Si, входящие в состав кластера, черными – атомы Si объема [45].

На рисунке 4.14 представлен ряд СТМ изображений, полученных после осаждения разного количества фуллеренов на структуру Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ -Co при КТ. Как можно видеть, начиная уже с малых покрытий, фуллерены в первую очередь декорируют линейные дефекты поверхности Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ -Co, которые представляют собой доменные стенки между соразмерными участками кластеров кобальта с периодичностью $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ и образуют небольшие образования C₆₀. С дальнейшим увеличением покрытия фуллеренов, такие области увеличиваются в размерах,

постепенно занимая соразмерные участки кластеров кобальта и образуя локальные массивы фуллеренов.

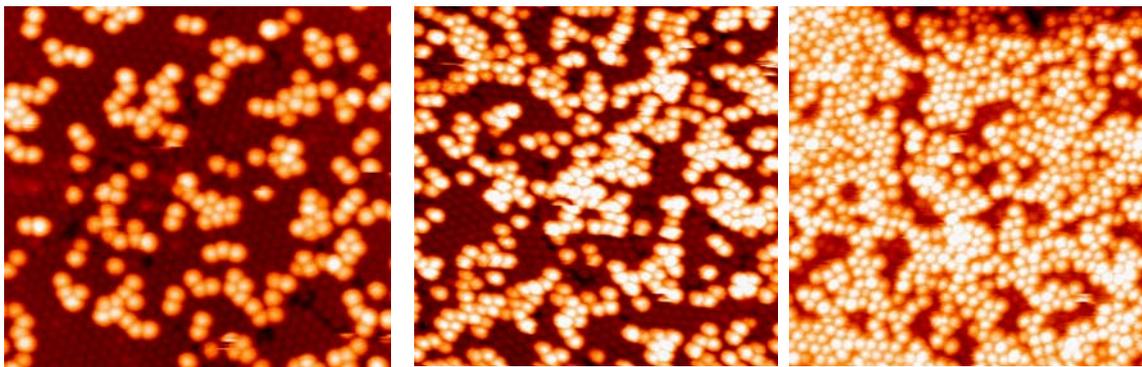


Рисунок 4.14 - Осаждение C60 на Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ -Co при КТ а) 0,2МС б) 0,5МС в) 0,9МС

Осаждение фуллеренов при температуре 170°C на поверхность Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ -Co не приводит к изменению процессов роста массивов фуллеренов рисунок 4.15.

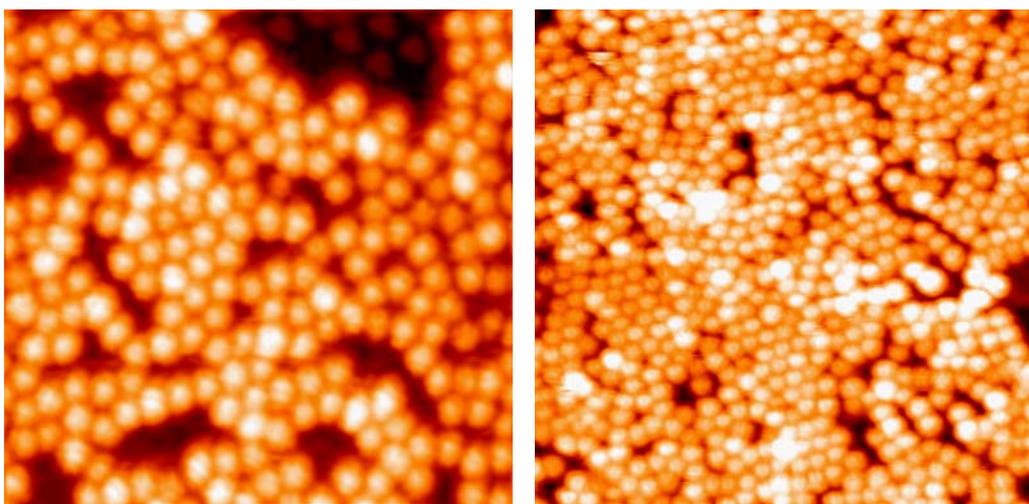


Рисунок 4.15 - Осаждение C60 на Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ -Co при 170°C а) 0,8МС б) 0,95МС

Исследуя профиль линейного сечения СТМ изображения массивов фуллеренов, было установлено, что массивы фуллеренов имеют шероховатость $2,4 \text{ \AA} \pm 0,2 \text{ \AA}$. Перепад высот «слой C60 – поверхность» составляет $5,5 \text{ \AA}$ рисунок 4.16.

Более детальное изучение СТМ изображений с сформированными массивами фуллеренов выявило, что фуллерены, находящиеся на соразмерных участках $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ -Co, имеют дальний порядок. Для установления периода решетки фуллереновой пленки, были проанализированы СТМ изображения поверхности Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ -Co и системы C60/Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ -Co с помощью спектрального Фурье анализа. На рисунке 4.17 представлено СТМ и Фурье изображение

поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{7}\text{-Co}$, а также теоретически рассчитанное изображение обратной решетки для поверхности с периодичностью $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$. Как и следовало ожидать, Фурье изображение показывает, что данная поверхность имеет периодичность $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$. Из Фурье анализа СТМ изображения поверхности полученной после осаждения 1МС C60 на $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{7}\text{-Co}$ следует, что на поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{7}\text{-Co}$ формируется соразмерные подложке локальные упорядоченные

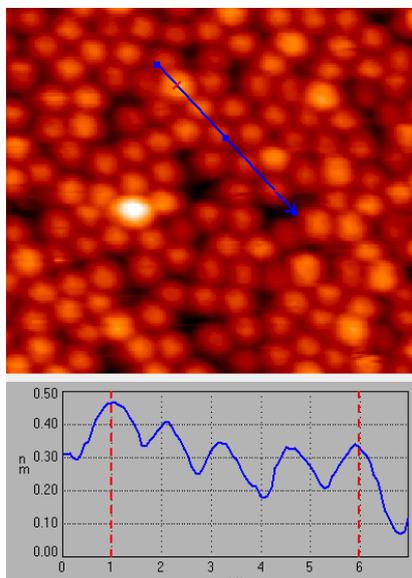


Рисунок 4.16 - Линейный профиль пленки фуллеренов на поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{7}\text{-Co}$.

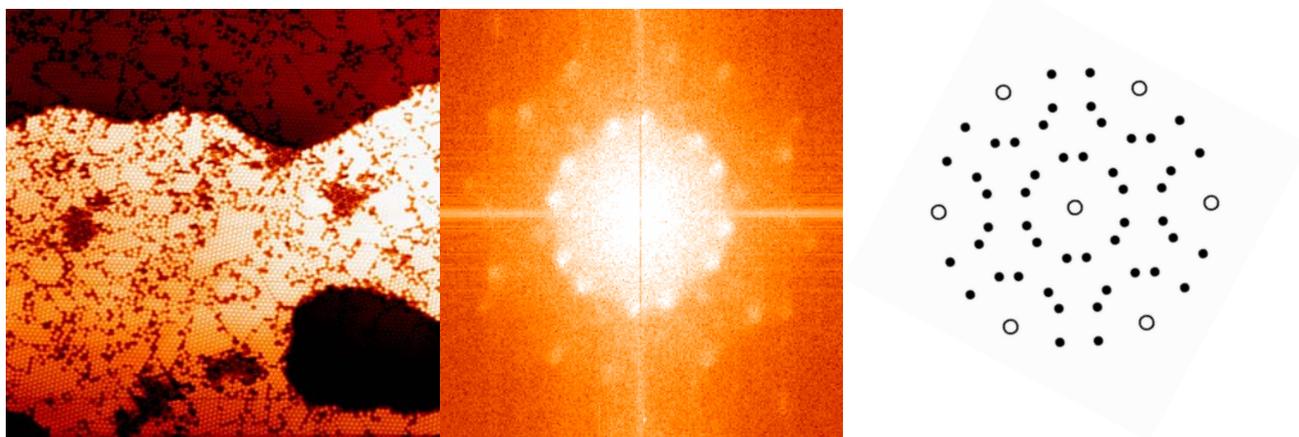


Рисунок 4.17 - а) СТМ изображение поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{7}\text{-Co}$, б) Фурье изображение от поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{7}\text{-Co}$, в) Моделированное изображение обратной решетки для поверхности с периодичностью $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$

массивы фуллеренов с периодичностью $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ (рисунок 4.18). Для определения положений фуллеренов относительно исходной подложки, на СТМ изображение высокого разрешения была наложена сетка линий проходящих через центры кластеров кобальта (рисунок 4.19), т.к. атом кобальта находится в центре такого кластера, следовательно, атом кобальта приходится также и на

пересечение линий сетки. Центры фуллеренов, на вставке рисунка 4.19, отмечены синими кружочками. Видно, что каждый фуллерен расположен между тремя кластерами кобальта. Зная структуру поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{7}\text{-Co}$ представленную на рисунке 4.13 и расположение C_{60} на ней, схема расположения фуллеренов будет выглядеть как на рисунке 4.20. Из схемы следует, что фуллерены занимают положения НЗ и расположенные между тремя «верхними» атомами Si ринг кластеров. Расстояние между рядами фуллеренов составляет $a\sqrt{2}/2 = 8.8 \text{ \AA}$. Расстояние между

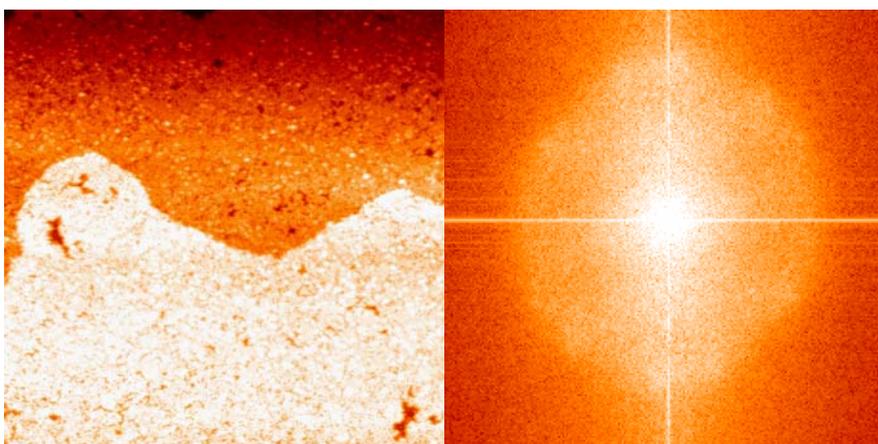


Рисунок 4.18 - а) СТМ изображение поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{7}\text{-Co}$ после осаждения 1МС C_{60} при КТ, б) Фурье изображение от этой поверхности.

фуллеренами составляет $a\sqrt{7} = 10.16 \text{ \AA}$. Для установления влияния доменных границ и различной ориентации доменов исходной поверхности на формирующийся массив фуллеренов был проанализирован ряд СТМ изображений высокого разрешения. Из такого анализа было определено, что сдвиг рядов кластеров кобальта на границе доменов $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{7}\text{-Co}$ на $a = 3,84 \text{ \AA}$ приводит к аналогичному сдвигу рядов фуллеренов (расстояние между рядами $a*\text{Cos } 10,9 = 3.77 \text{ \AA}$) рисунок 4.21. Доменные границы на ранних этапах осаждения служат «ловушками» для фуллеренов. Угол поворота доменов фуллеренов с различной ориентацией друг относительно друга составляет 21,8 градуса, что соответствует углу поворота доменов подложки рисунок 4.22. Таким образом, можно заключить форма и ориентация локальных кластеров фуллеренов соответствует форме и ориентации доменов исходной поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{7}\text{-Co}$.

В заключение, в настоящей работе методом СТМ был исследован рост массивов фуллеренов на поверхностной фазе $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{7}\text{-Co}$. Осаждение фуллеренов при комнатной температуры приводит к формированию двумерных массивов фуллеренов. Начиная с малого покрытия, фуллерены «захватываются» линейными дефектами исходной поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{7}\times\sqrt{7}\text{-Co}$. С увеличением покрытия фуллерены начинают занимать домены кластеров Co ,

образуя на поверхности локальные массивы с периодичностью соответствующей периодичности исходной поверхности $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$. Локальные массивы фуллеренов повторяют как форму доменов исходной поверхности, так и её ориентацию. В массивах фуллерены занимают положение H3, находясь, таким образом, между тремя соседними кластерами кремния.

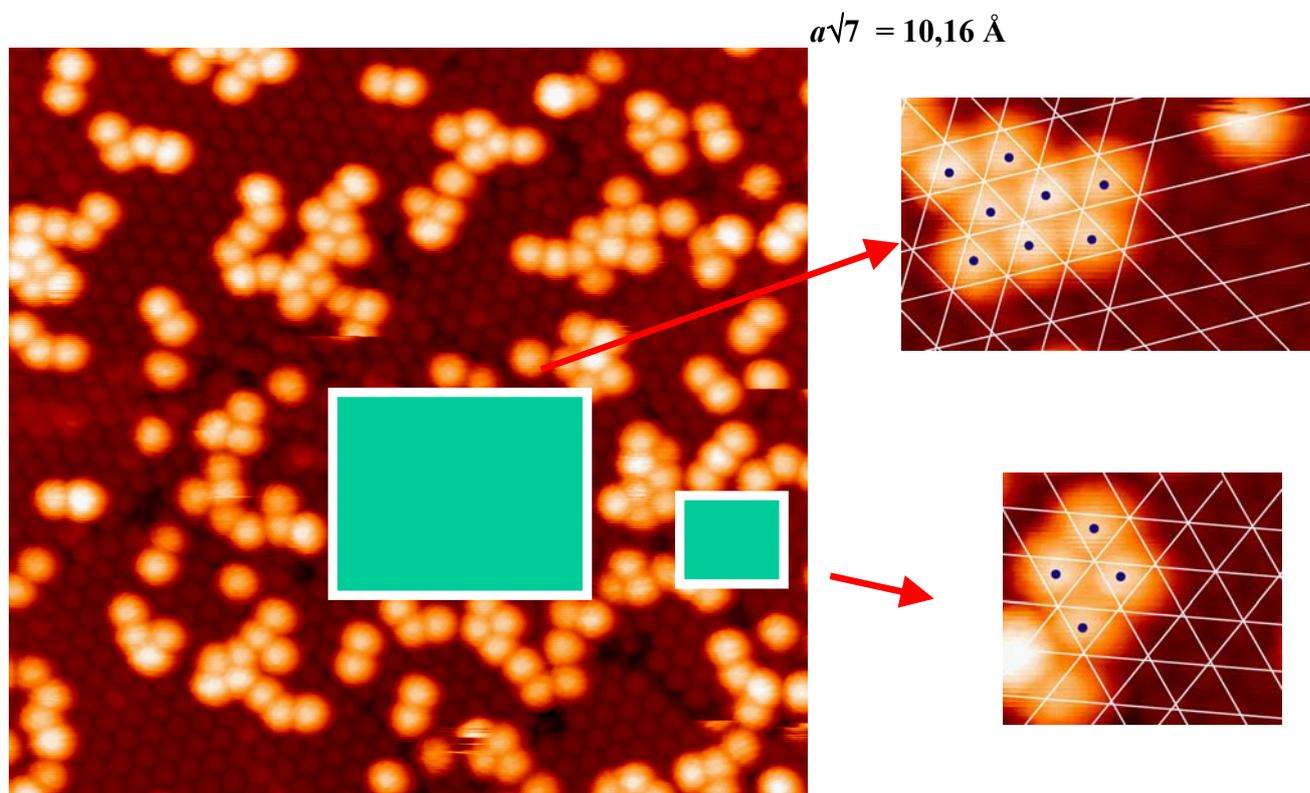


Рисунок 4.19 - СТМ изображение поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{7} \times \sqrt{7}\text{-Co}$ с малым количеством C_{60}

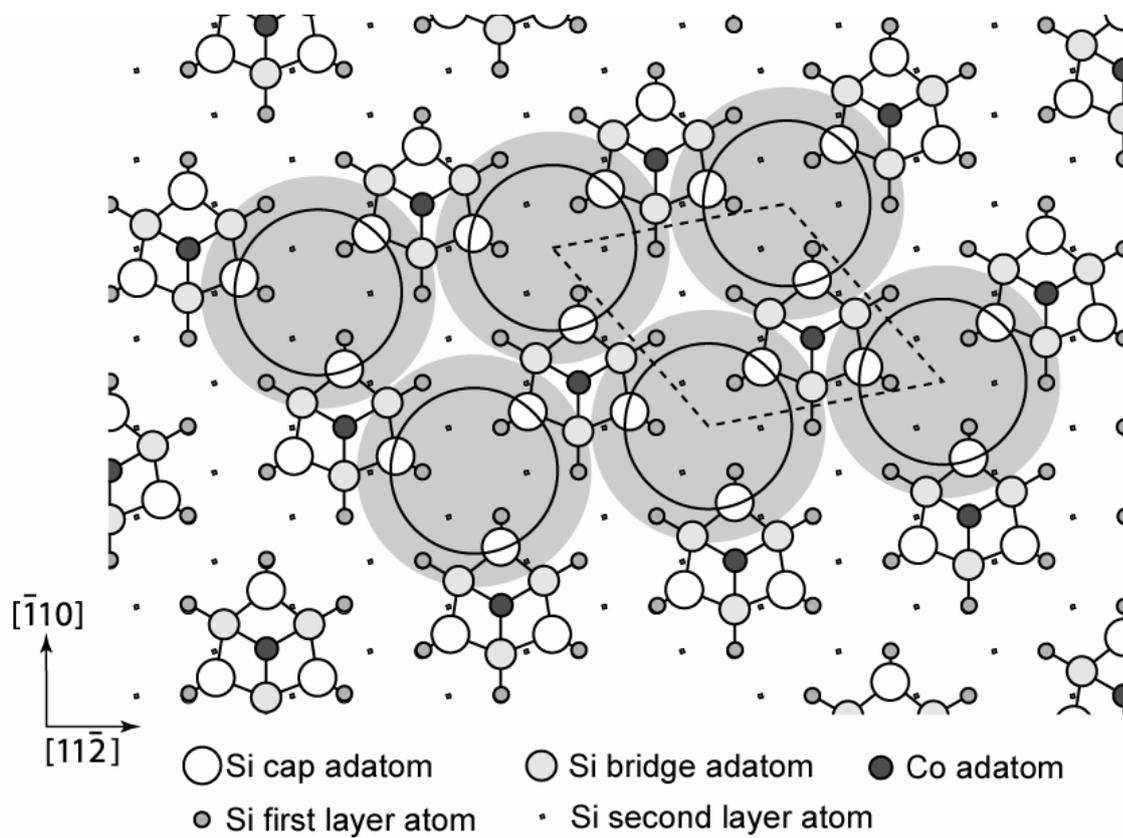


Рисунок 4.20 - Схема расположения фуллеренов C60 на Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ -Co.

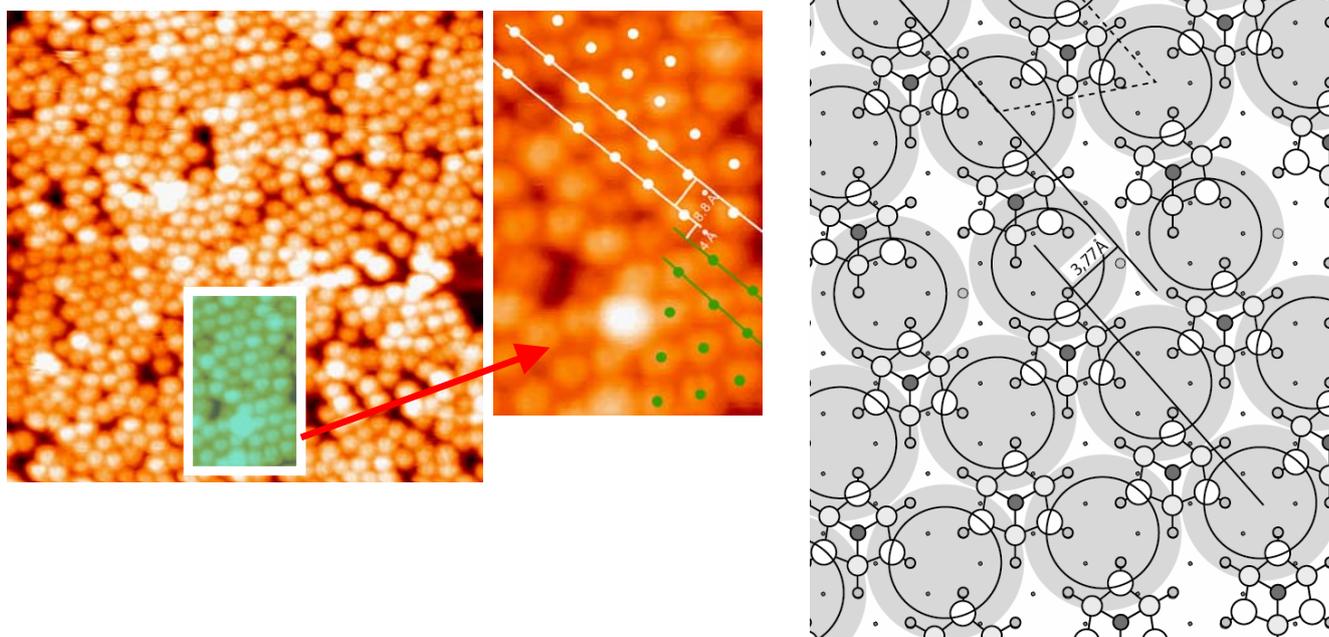


Рисунок 4.21 - Влияние доменных границ подложки Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ -Co на локальный массив фуллеренов.

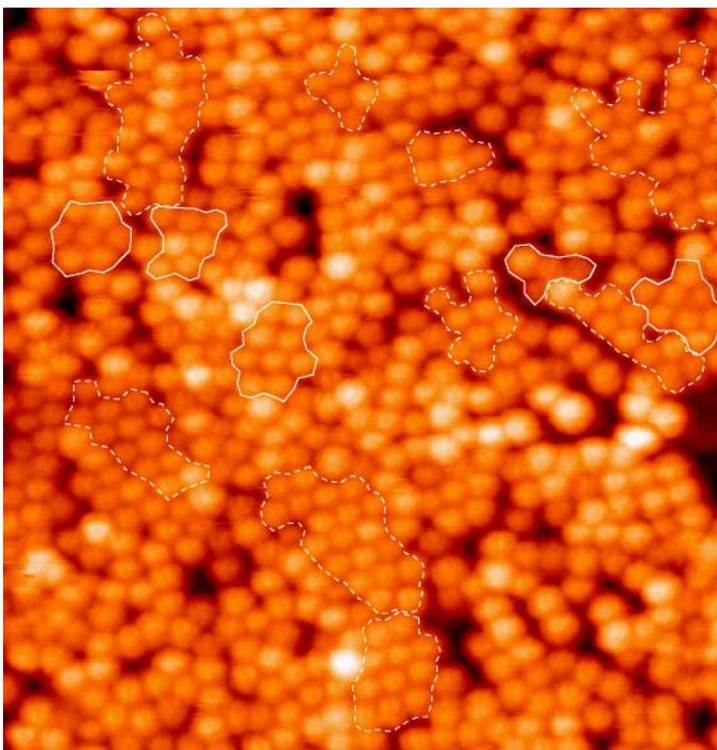


Рисунок 4.22 - Два типа ориентации локальных доменов 1 МС C₆₀ на Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ -Co.

4.3 Молекулярные слои фуллеренов на поверхностной реконструкции Au/Si(111) и их электронные свойства

На протяжении последних двух десятилетий интересы научного мира в значительной степени связаны с исследованиями фуллеренов – аллотропной форме углерода, в которой атомы углерода образуют каркасные молекулы [47]. Первой среди фуллеренов была открыта молекула C₆₀, которая отличается наибольшей стабильностью и высокой степенью симметрии. По форме она представляет собой усеченный икосаэдр [48]. Открытие молекулы C₆₀ дало старт к интенсивному исследованию физико-химических свойств, как отдельной молекулы, так и кристаллов фуллерита. Оказалось, что данные молекулы обладают богатым набором замечательных свойств. Фуллерены обладают полупроводниковыми свойствами (ширина запрещенной зоны ~ 1.5 эВ) [49], легирование их атомами щелочных металлов приводит к появлению металлической проводимости [50] и даже переходу в сверхпроводящее состояние при 18 - 33 К [51]. Они обладают малым временем фотоотклика (единицы нс). Перспективным является использование молекулы фуллерена в качестве самостоятельного наноразмерного устройства и, в частности, усилительного элемента, особенно учитывая ее значительную способность к самоорганизации [52]. Следует также упомянуть, что огромное число работ связано с созданием солнечных элементов на основе фуллеренов, как органических, где фуллерены

работают в связке с полимерами, так и неорганических, где фуллерены наносятся на полупроводниковую подложку.

Поскольку большинство существующих и предполагаемых применений фуллеренов связано с взаимодействием их с поверхностями твердых тел или с использованием тонких пленок, то анализ кристаллической и электронной структуры фуллереновых покрытий, исследование механизма роста пленок и их характеристик представляется весьма актуальной задачей. Для ее решения перспективным считается использование техник сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ и СТС), которые успешно доказали свою пригодность для исследования морфологии и электронной структуры поверхности твердых тел [53].

Большое количество работ по осаждению фуллеренов на поверхности твердых тел посвящено адсорбции на чистые поверхности металлов и полупроводников. Адсорбция на поверхности металлов обычно приводит к формированию плотноупакованного молекулярного слоя с гексагональной решеткой. В тоже время в ряде случаев наблюдается существенное различие СТМ контраста (видимой высоты) осажденных молекул друг относительно друга. Данное явление может быть следствием или топографии или/и электронной структуры. В частности в случае поверхности Au(111) [3-5] ученые связывают возникновение «тусклых» фуллеренов с формированием ямок размерами в несколько атомов золота, что приводит к увеличению энергии связи фуллерен-подложка и увеличению переноса заряда от подложки к молекуле. Подобное «зарывание» фуллеренов в подложку наблюдается и в случае других металлических поверхностей, например, Au(110) [6], Pt(111) [7], Pt(110) [8], Ag(111) [9], Cu(111) [10].

На поверхности Si(111)7x7 адсорбция C₆₀ происходит отличным от случая металлических поверхностей образом: из-за сильного взаимодействия фуллеренов с оборванными связями поверхности и, таким образом, преобладания связи молекула-подложка над ван-дер-вальсовским взаимодействием между молекулами, фуллерены не образуют плотноупакованного молекулярного слоя [11]. В тоже время хорошо известно, что физико-химические свойства поверхности могут быть изменены через создание поверхностных реконструкций [17]. В частности в работах [12-16] исследуется адсорбция и поведение фуллеренов на поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag. Однако, осаждение фуллеренов на другие поверхностные реконструкции на кремнии слабо изучено. Так, есть несколько работ посвященных изучению систем: C₆₀/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B [18], C₆₀/Si(111)7x7-Co [19], C₆₀/Si(111)1x1-Pb [21] и C₆₀/Bi(0001)/Si(111) [20].

В рамках данного проекта проводились исследования адсорбции C₆₀ на Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au и её модификацию Si(111)-h- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In) методом СТМ, а также электронные свойства данных систем методом СТС.

Отличительной особенностью поверхностной реконструкции $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ является высокая плотность доменных стенок [22], в то время как в структуре $\text{Si}(111)\text{-h-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ они отсутствуют [23]. На обеих реконструкциях фуллерены образуют плотноупакованный молекулярный слой. В тоже время фуллерены внутри одного слоя отображаются с различным СТМ контрастом. В случае $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ данный контраст является отображением сети доменных стенок исходной структуры, а в случае $\text{Si}(111)\text{-h-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ он определяется положение части фуллеренов слоя в симметричных позициях относительно структуры подложки. Следует также заметить, что в случае нескольких молекулярных слоев данный контраст переходит в последующие слои, постепенно размываясь и угасая.

Эксперименты проводились в условиях сверхвысокого вакуума ($7,0\times 10^{-11}$) на оборудовании производства Omicron. Атомарно чистая поверхность $\text{Si}(111)7\times 7$ получалась путем отжига образца при температуре 600°C в течении нескольких часов с последующими кратковременными отжигами при температуре 1300°C в течении 30 – 60 с. Золото осаждалось с покрытой золотом вольфрамовой проволоки, индий из танталовой корзинки, а фуллерены C_{60} сублимировались из молибденового тигля. Для СТМ исследований использовались как вольфрамовые иглы, приготовленные методом электрохимического травления, так и платино-иридиевые иглы, приготавливаемые механическим путем.

Данное СТМ исследование показало, что фуллерены на поверхности $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ проявляют схожее со случаем металлических поверхностей поведение. Они образуют компактные двумерные островки, центром зарождения которых служат ступени подложки (рисунок 4.23(а)). Внутри слоя фуллерены укладываются в плотноупакованную гексагональную структуру с постоянной решетки равной, исходя из результатов преобразования Фурье, примерно 10 \AA . Основные вектора трансляции для большинства доменов молекулярного слоя совпадают с основными направлениями поверхности $\text{Si}(111) < 10\bar{1} >$. Однако некоторые домены повернуты примерно на $\pm 20^\circ$ относительно основных направлений. Ключевой особенностью фуллеренового слоя на $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ является наличие ярких и темных по контрасту фуллеренов, которые образуют структуру похожую на сеть доменных стенок исходной подложки (рисунок 4.23(б)). СТМ контраст «доменов» и «доменных стенок» фуллеренового слоя повторяет контраст доменов и доменных стенок $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ в зависимости от приложенного смещения [22]. Так при сканировании заполненных состояний доменные стенки структуры $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и «доменные стенки» фуллеренового слоя являются более темными по контрасту по сравнению с доменами, а в случае сканирования незаполненных состояний наоборот более яркими по сравнению с доменами. Из этих данных можно сделать вывод, природа данного контраста является скорее электронным эффектом, а не топографическим.

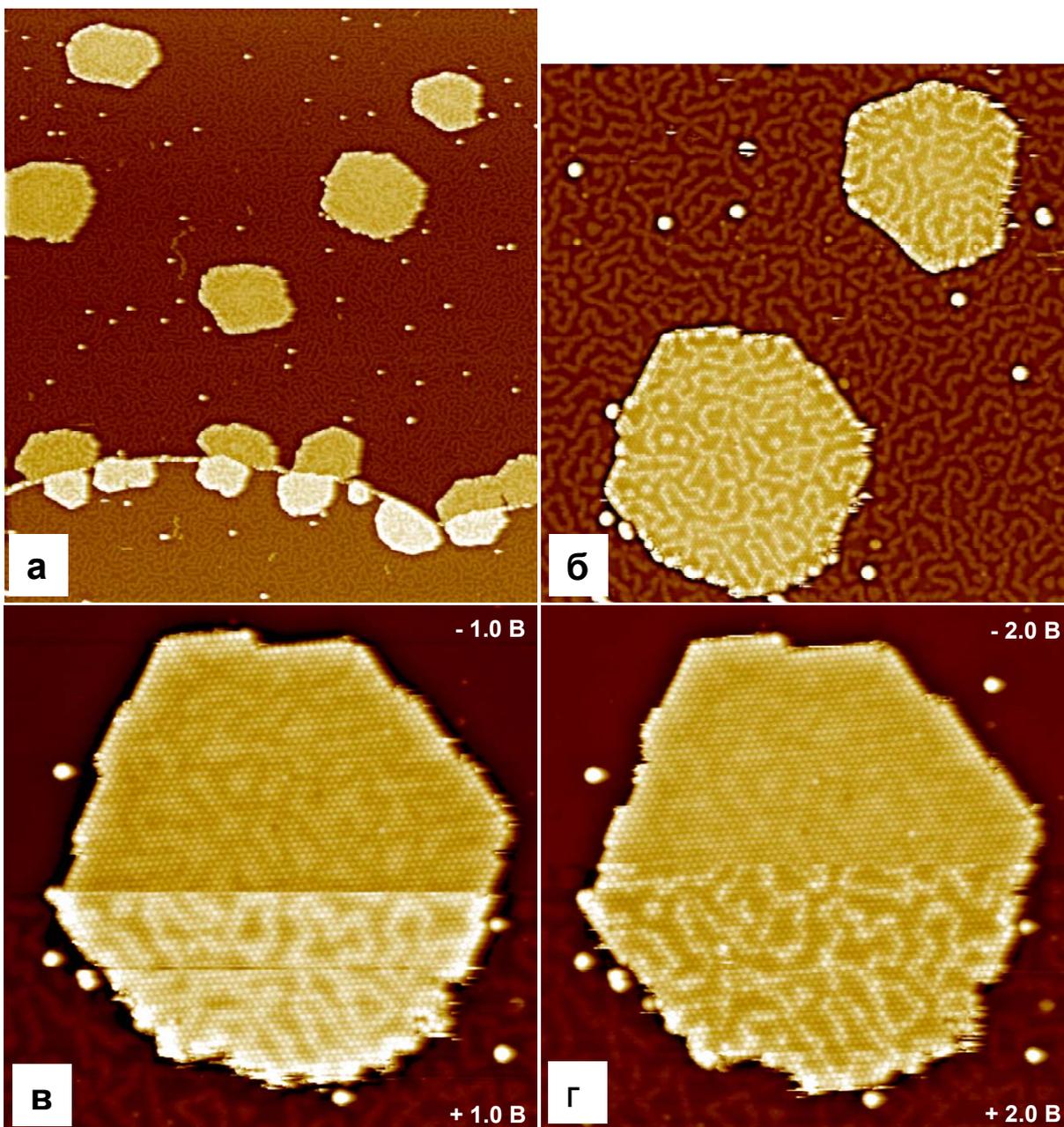


Рисунок 4.23 - Массивы фуллеренов C_{60} , сформированные на поверхности $Si(111)-\alpha-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Au$ адсорбцией при комнатной температуре: (а) – СТМ изображение незаполненных состояний (+ 1,5 В), покрытие фуллеренов составляет 0.02 МС ($4000\times 3500 \text{ \AA}^2$). (б) – СТМ изображение незаполненных состояний (+1,5 В), после применения высокочастотного Фурье фильтра. Хорошо видны сеть доменных стенок подложки и «доменные стенки» в слое фуллеренов ($1350\times 1250 \text{ \AA}^2$). СТМ изображения островка фуллеренов, записанные при смещениях: (в) – $\pm 1 \text{ В}$ и (г) – $\pm 2 \text{ В}$ ($750\times 750 \text{ \AA}$).

В то же время следует отметить, что контрастность молекулярного слоя фуллеренов не просто повторяет по структуре сеть доменных стенок подложки. При детальном рассмотрении оказывается, что «доменные стенки» фуллеренового слоя перпендикулярны доменным стенкам

Si(111)- α - $\sqrt{3}\times 3$ -Au. Так, доменные стенки подложки имеют направление $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ (т.е. $\sqrt{3}$), а фуллеренового слоя $\langle 10\bar{1} \rangle$ (рисунок 4.24). На рисунке 4.25 представлена модель объясняющая появление «доменных стенок» в фуллереновом слое, перпендикулярных доменным стенкам подложки.

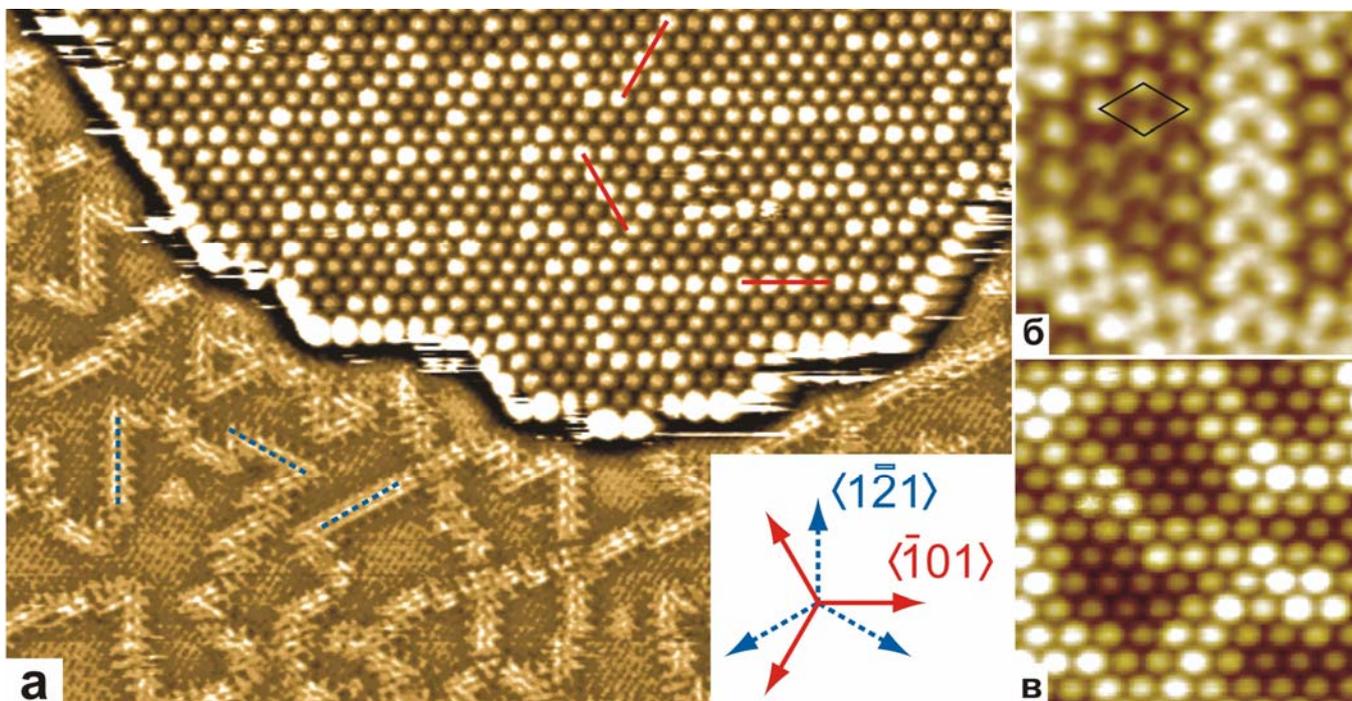


Рисунок 4.24 (а) СТМ изображение, обработанное с применением высокочастотного фильтра, иллюстрирует направление доменных стенок подложки и светлых линий фуллеренового слоя на Si(111)- α - $\sqrt{3}\times 3$ -Au ($500\times 50 \text{ \AA}^2$). (б) и (в) изображение структуры доменных стенок в большем увеличении: (б) СТМ изображение Si(111)- α - $\sqrt{3}\times 3$ -Au с выделенной ячейкой $\sqrt{3}\times 3$ ($45\times 5 \text{ \AA}^2$). (в) СТМ изображение массива C₆₀. Доменные стенки подложки направлены вдоль $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ (обозначенные синей прерывистой линией), а «доменные стенки» молекулярного слоя (обозначенные красной линией) направлены вдоль $\langle 10\bar{1} \rangle$

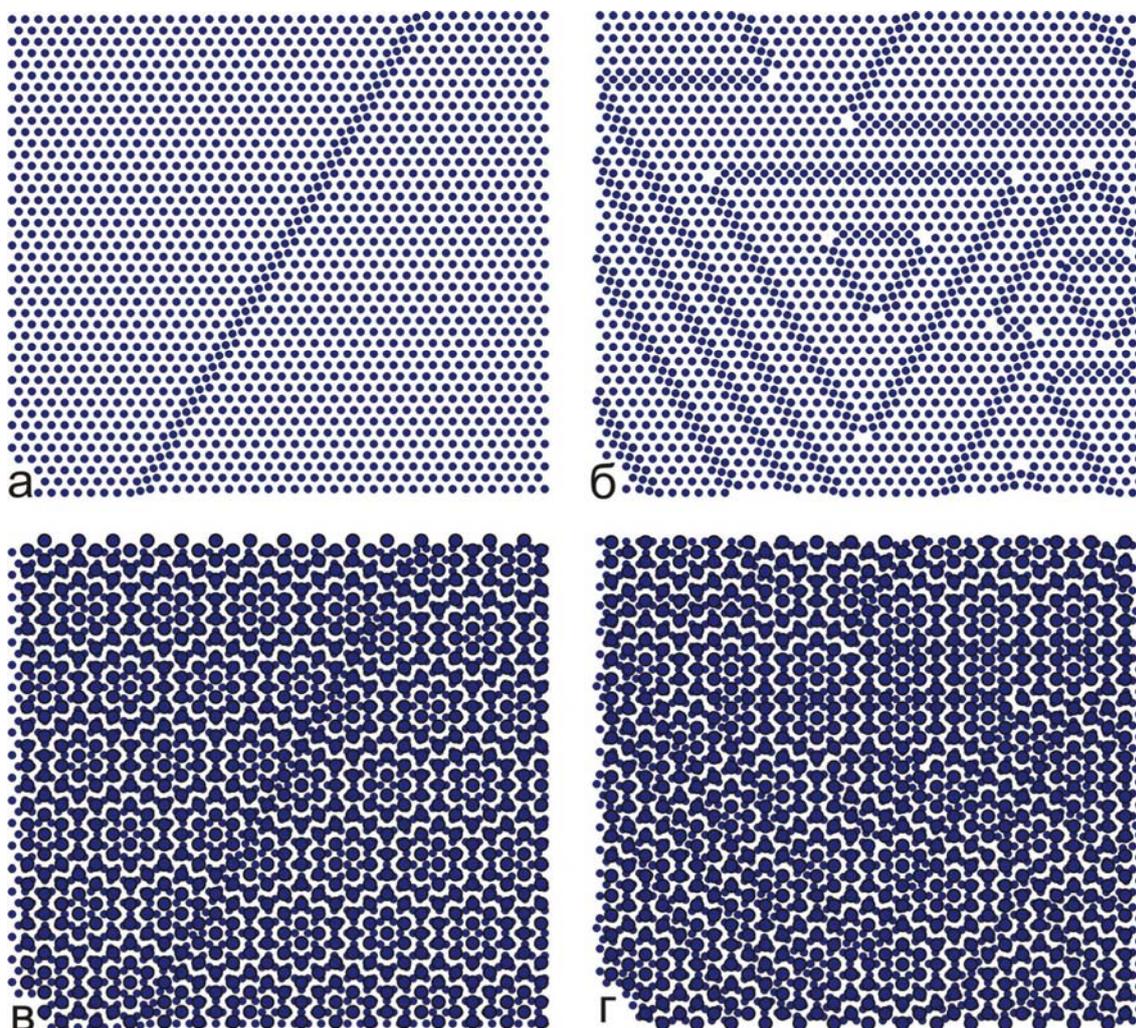


Рисунок 4.25 - Модель, симулирующая появление дополнительных муарных линий в слое адсорбата осажденного на структуру с доменными стенками. Исходная гексагональная подложка с одной (а) и с сетью (б) доменных сенок. (в) и (г) Гексагональный слой адсорбата, помещенный на структуры (а) и (б) соответственно.

На рисунке 4.25(а) и 4.25(в) представлена модель гексагональной решетки содержащей одну и сеть доменных стенок, а на рисунке 4.25(б) и 4.25(г) на данные подложки наложена гексагональная решетка адсорбата. Хорошо видно, как присутствие доменных стенок нарушает регулярную муарную структуру и дает дополнительные муарные линии, которые перпендикулярны доменным стенкам подложки, что и наблюдается в эксперименте.

При дальнейшем осаждении C_{60} поверх первого молекулярного слоя растут следующие слои, образуя пленку фуллерита. На рисунке 4.26(а) приведена поверхность с почти полностью выращенным первым слоем, на котором у ступеней лежат островки второго слоя. Также присутствуют небольшие островки третьего слоя на островках второго. На рисунке 4.26 представлен крупный план данной поверхности, на котором хорошо видно, что контраст темных/ярких фуллеренов первого слоя переносится во второй и в третий слои, несколько размываясь при этом. Контраст хорошо различим и в четвертом слое, что указывает на значительность эффекта, который оказывает поверхность на электронные свойства фуллеритовой пленки. Толщина, на

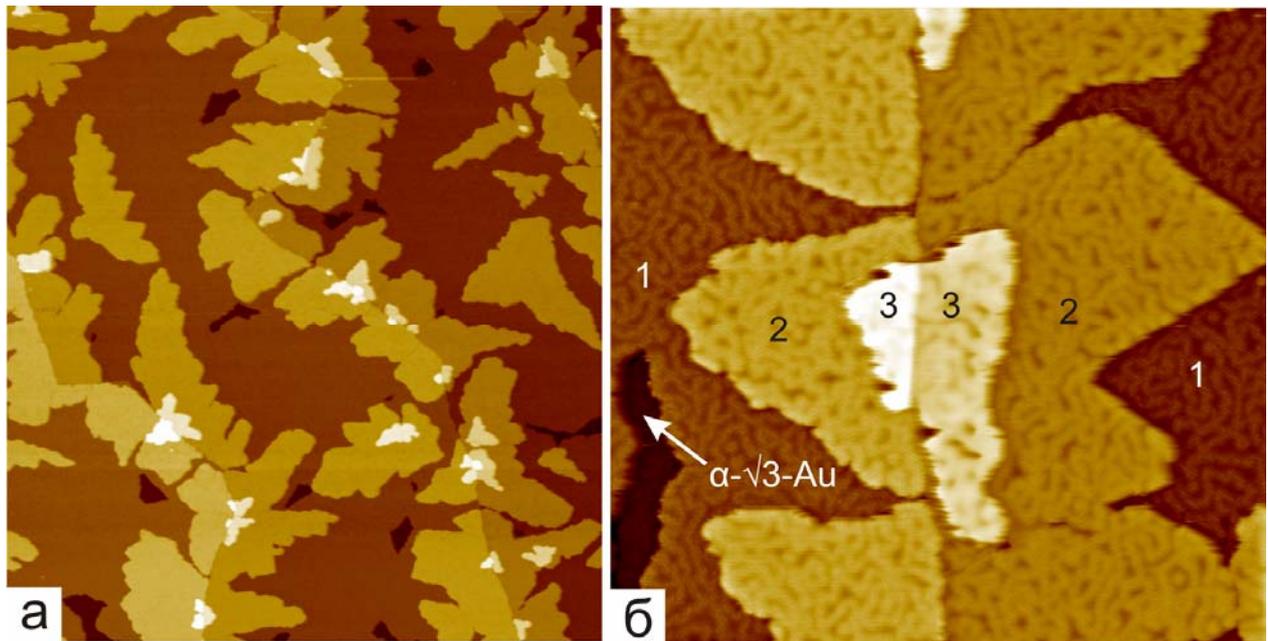


Рисунок 4.26 - СТМ изображения мультислойной пленки фуллеренов на Si(111)- $\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, цифрами обозначены номера молекулярных слоев: (а) $7650\times 7150 \text{ \AA}^2$, (б) $1570\times 1610 \text{ \AA}^2$.

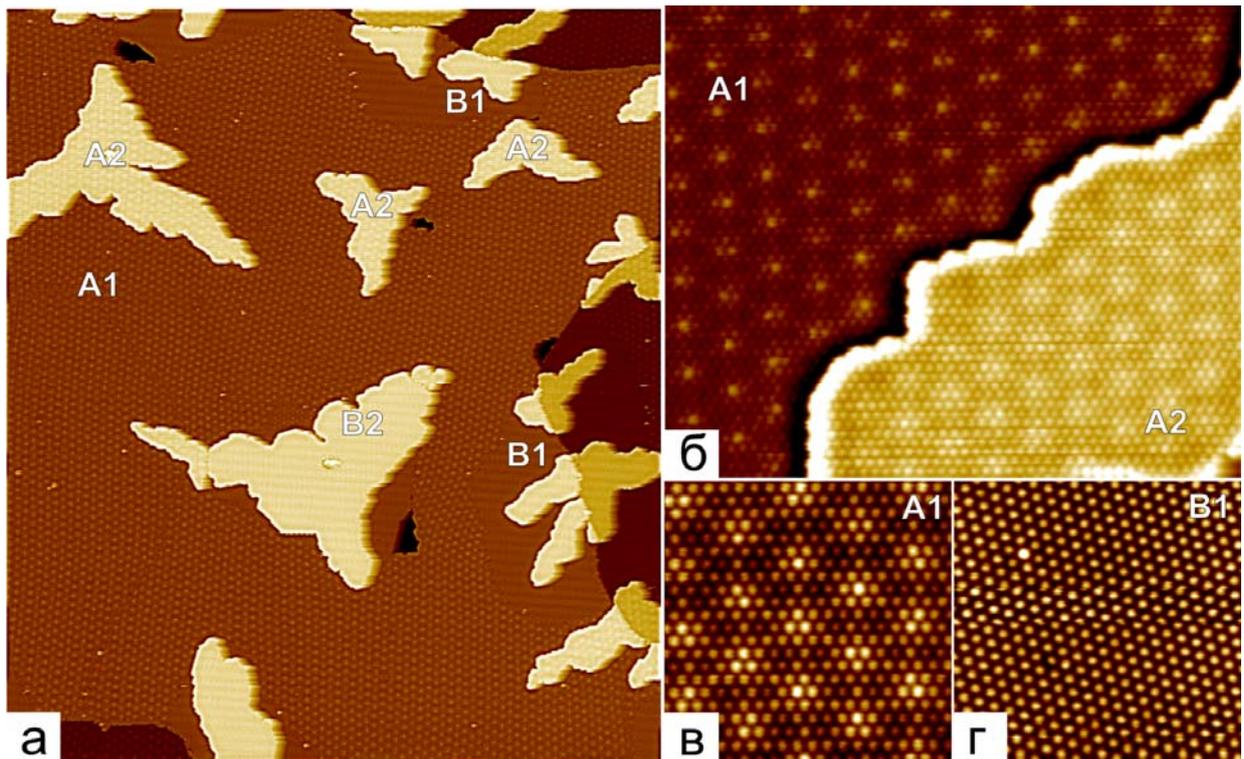


Рисунок 4.27 - (а) СТМ изображение фуллеренового слоя на Si(111)- $h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$, выращенного при комнатной температуре ($3850\times 3250 \text{ \AA}^2$). Первый и второй слои массивов, направленные вдоль $\langle 10\bar{1} \rangle$, обозначены A1 и A2 соответственно. Первые и вторые слои массивов, повернутых на 19° , обозначены B1 и B2 соответственно. (б) СТМ изображение иллюстрирующее наследование вторым слоем A2 структуры ярких/темных фуллеренов первого слоя A1 ($440\times 520 \text{ \AA}^2$). (в) и (г) крупный план ($200\times 200 \text{ \AA}^2$) доменов A1 и B1, соответственно.

которую проникает контраст, может быть качественно описана как дебаевский радиус экранирования. Учитывая полупроводниковую природу фуллерита можно ожидать значительную величину радиуса экранирования, который и позволяет нам разрешить во 2 - 4 слое размытое изображение зарядов, локализованных в первом слое.

Для исследования адсорбции фуллеренов на поверхности без доменных стенок нами была выбрана та же поверхность $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, но модифицированная индием. Известно, что осаждение 0,5 МС In на $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и последующий кратковременный отжиг при 600°C приводит к исчезновению доменных стенок и формированию гомогенной структуры $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$, которая описывается сотовой моделью соразмерных тримерных цепочек (СНСТ) (рисунок 4.28(в)) [54-56]. При этом только 0,15 МС In остается на поверхности и формирует двумерный газ мобильных адатомов, которые перескакивают между адсорбционными положения (синие кружки на модели, на рисунок 4.28(в)) [57]. Учитывая, что барьер между адсорбционными положениями составляет всего $\sim 0,4$ эВ, скорость перескоков при комнатной температуре превышает скорость сканера СТМ. Поэтому при комнатной температуре мы видим усредненную по времени сотовую структуру, как если бы все адсорбционные положения были заняты (рис. 4.28(б)).

Осаждение фуллеренов на $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ также приводит к формированию плотноупакованного молекулярно слоя, большинство доменов которого направлены по основным направления, а часть повернута на 19° . Детальное рассмотрение данного молекулярного массива показало, что контраст среди фуллеренов в 19° -доменах отсутствует, в то время как в не повернутых доменах яркие по контрасту фуллерены образуют практически идеальную двумерную решетку муарного типа.

Для определения адсорбционные позиции ярких C_{60} нами была использована гексагональная сетка, нанесенная на границу между островком фуллеренов и окружающей $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$. Хорошо видно, что эти позиции соответствуют СТМ минимумам в сотовой структуре $h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ (рисунок (4.28)). В работе [23] было продемонстрировано, что СТМ максимумы $h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ соответствуют атомам индия, посещающим положения T_4 , следовательно в СТМ минимумах находятся тримеры золота, как это показано на модели на рисунок 4.28(в). Таким образом, яркие фуллерены располагаются на тримерах золота. Наиболее вероятно, что их яркий контраст обусловлен их большой высотой, так как наблюдаемая муарная картина не зависит от приложенного смещения (рисунок 4.29). Следует заметить, что, как и в случае с $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, муарная картина распространяется и на следующие слои с некоторым размытием (рисунок 4.27(б)).

На рисунке 4.30 сопоставлены исходная структура $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ и наблюдаемая муарная картина от молекулярного слоя. Вектор трансляции фуллереновой суперрешетки \mathbf{R} может

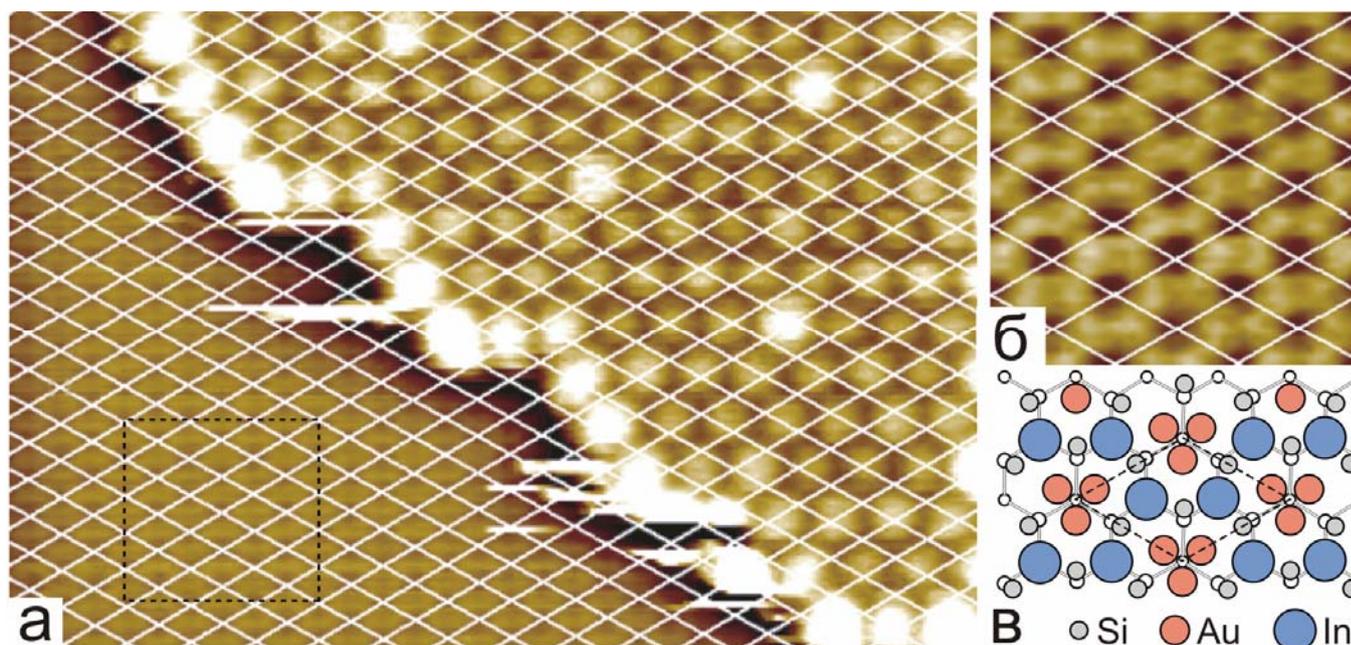


Рисунок 4.28 - СТМ изображение ($180 \times 120 \text{ \AA}^2$) участка поверхности на границе островка фуллеренов и $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-(Au,In)}$. На изображение наложена гексагональная сетка для определения положения ярких фуллеренов относительно решетки $h\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. (б) Увеличенное ($34 \times 34 \text{ \AA}^2$) изображение области обозначенной пунктиром на (а). Видно, что адсорбционными позициями ярких фуллеренов являются ямки $h\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (в) Структурная модель $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-(Au,In)}$, где верхние атомы кремния обозначены маленькими серыми кружками, атомы золота – красными кружками среднего размера, а адсорбционные места, посещаемые мобильными атомами индия, обозначены синими кружками. Эти индиевые атомы соответствуют СТМ максимумам образующим сотовую структуру, что означает, что яркие C_{60} располагаются над золотыми триммерами.

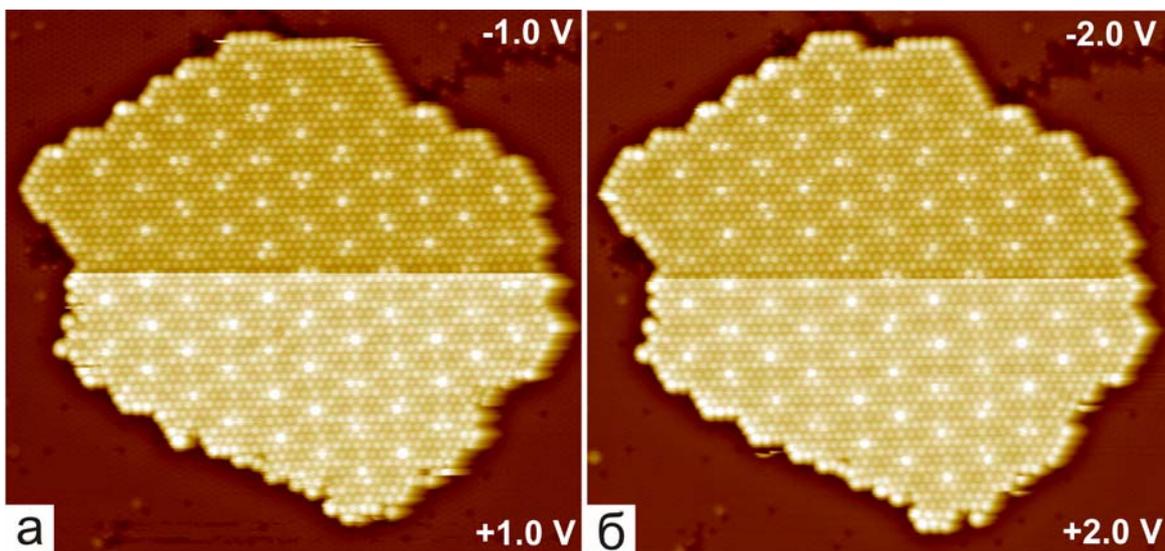
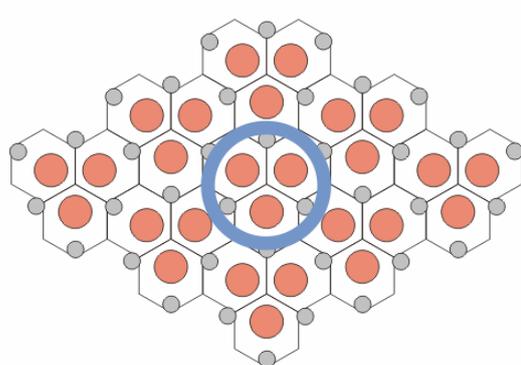
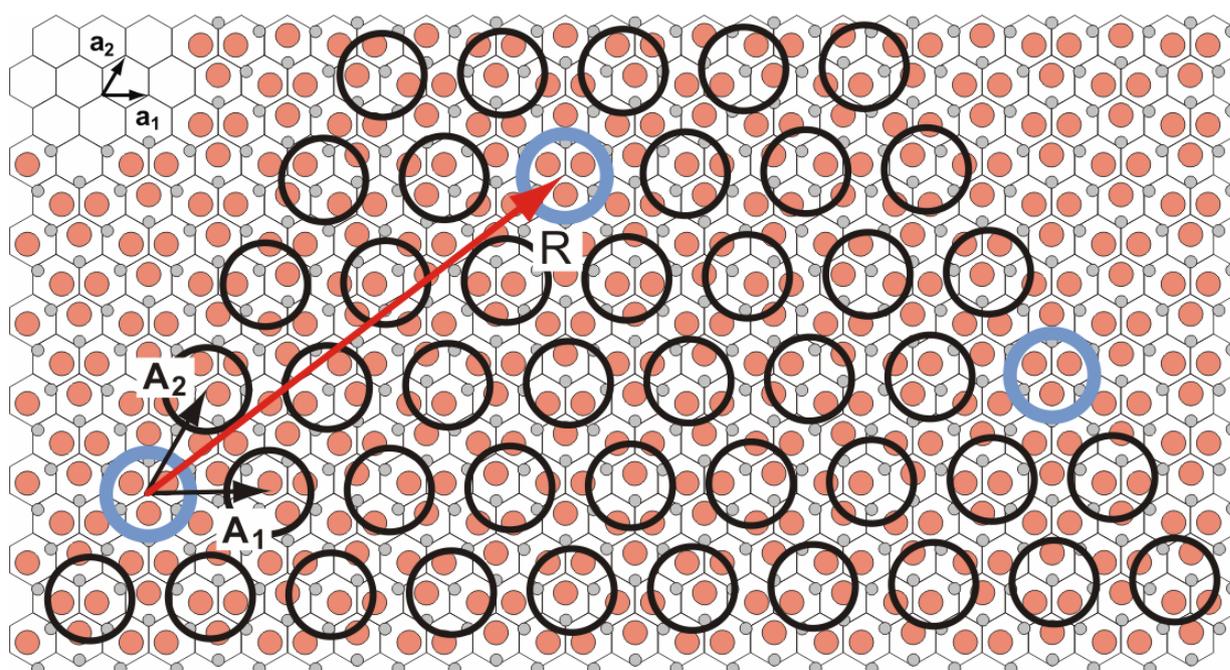
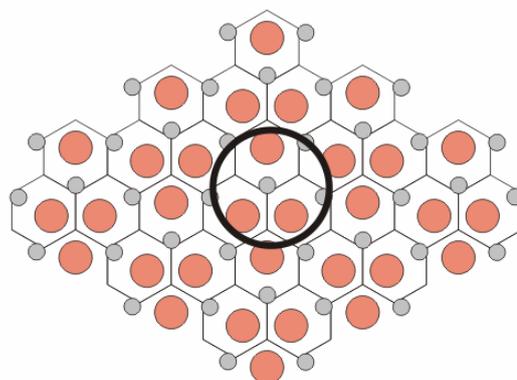


Рисунок 4.29 - СТМ изображения фуллеренового островка, выращенного на Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In), записанные в обеих полярностях: (а) ± 1 В (б) ± 2 В. ($540\times 570 \text{ \AA}^2$).

быть представлен как $\mathbf{R}=2\mathbf{A}_1+3\mathbf{A}_2$ в единицах решетки C_{60} ($A=10,0\text{ \AA}$). Длина вектора \mathbf{R} составляет $\sqrt{19}A = 43,59 \text{ \AA}$. С другой стороны, вектор \mathbf{R} может быть представлен в единицах решетки Si(111), $a=3,84 \text{ \AA}$, и тогда $\mathbf{R}=5\mathbf{a}_1+8\mathbf{a}_2$, и имеет длину $\sqrt{129}A = 43,61 \text{ \AA}$. Данная оценка демонстрирует, что муарная суперрешетка C_{60} и Si(111) практически идеально соответствуют. Стоит заметить однако, что углы между \mathbf{R} и векторами трансляции \mathbf{A}_1 и \mathbf{a}_1 различаются на $1^\circ 0' 8''$, и составляют $36,587^\circ$ для суперрешетки $\sqrt{19}$ и $37,589^\circ$ для суперрешетки $\sqrt{129}$. Таким образом, для идеального совпадения массив C_{60} должен быть повернут на 1° относительно подложки, как это изображено на рисунке 4.30. Напомним, что помимо золота в структуре СНСТ Au/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ на поверхности присутствует $\sim 0,15$ МС индия в виде двумерного адатомного газа. В то время как контраста фуллеренов во время роста молекулярного слоя, роль мобильных адатомов индия в Au/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, по-видимому, отвечает за образование характерного периодического муарного в данном процессе остается не ясной. Для того чтобы прояснить этот момент, были проведены СТМ исследования при низких температурах (115 К). Они включали в себя как наблюдение молекулярного слоя, выращенного при комнатной температуре, так и наблюдения роста слоя при НТ. При НТ тепловое движение атомов индия прекращается, и первоначальная сотовая структура $h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ (рисунок 4.31(а)) меняется на неупорядоченный массив неподвижных атомов In как это можно видеть на (рисунок 4.31(б) и 4.31(в)).



яркий C_{60}



темный C_{60}

Рисунок 4.30 - Схематическая модель плотноупакованного массива C_{60} , наложенного на идеальную решетку $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Au$ со структурой ЧНСТ. Яркие C_{60} , обозначенные голубыми кружками, находятся строго над золотыми триммерами. Элементарные вектора трансляции поверхности $Si(111)$ обозначены \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 , а решетки фуллеренов \mathbf{A}_1 и \mathbf{A}_2 . Трансляционный вектор суперрешетки, соединяющий два ярких фуллерена равен $\mathbf{R}=5\mathbf{a}_1+8\mathbf{a}_2=2\mathbf{A}_1+3\mathbf{A}_2$. Массив C_{60} повернут на 1° против часовой стрелки по отношению к поверхности для идеального соответствия решеток.

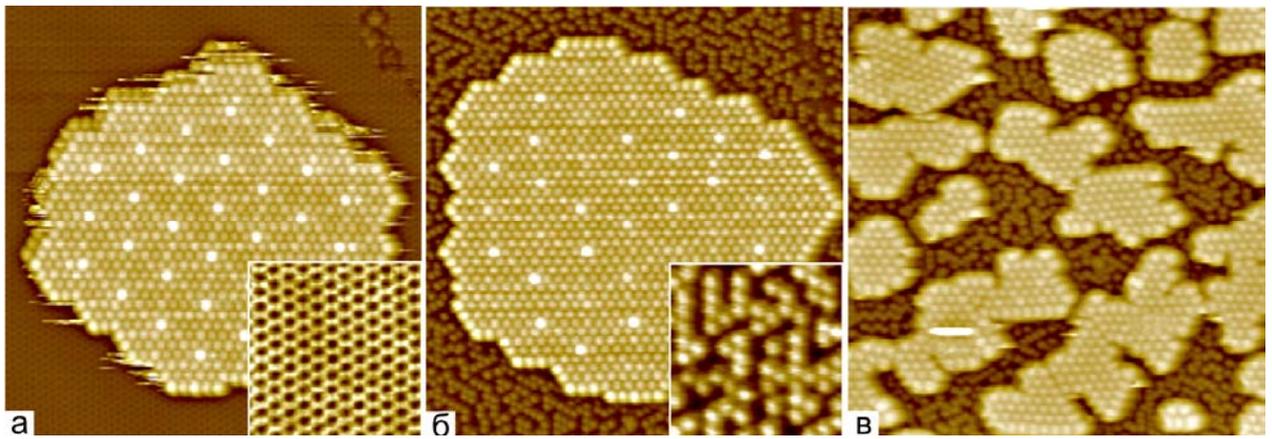


Рисунок 4.31 - СТМ изображение островков фуллеренов на $\text{Si}(111)\text{-h-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$, выращенных и наблюдаемых при различных температурных условиях ($470\times 385 \text{ \AA}^2$): (а) Островок фуллеренов, выращенный и наблюдаемый при комнатной температуре. (б) Островок фуллеренов, выращенный при комнатной температуре, но наблюдаемый при 115 К. (в) Островки фуллеренов, выращенные и наблюдаемые при 115 К. На вкладках изображена структура поверхности $\text{Si}(111)\text{-h-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ при (а) комнатной температуре и (б) 115 К.

При охлаждении молекулярного слоя C_{60} , выращенного при комнатной температуре, периодический контраст фуллеренов в целом сохраняется, претерпевая некоторые искажения (рисунок 4.31(б)). Когда фуллерены осаждаются при НТ (рисунок 4.31(в)), островки C_{60} меньше в размере, чем в случае роста при комнатной температуре, но при этом их концентрация больше. Это обусловлено меньшей подвижностью C_{60} по поверхности при низких температурах. Другим важным отличием роста при НТ является отсутствие муарного контраста: все фуллерены внутри молекулярного слоя имеют одинаковую высоту. Следует заметить также, что индий не уходит из под слоя фуллеренов растущего на нем, так как плотность его на непокрытой фуллеренами поверхности остается равной $0.15\pm 0.02 \text{ MC}$, на всем протяжении роста фуллеренового слоя. Из вышесказанного следует что, по-видимому, появление муарного контраста в слое C_{60} определяется структурой $\text{Au/Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, в то время как индиевые адатомы стремятся занять пустоты между фуллеренами, где они не будут нарушать порядок внутри молекулярного слоя. При комнатной температуре адатомы In вероятнее всего интенсивно перемещаются между этими местами. При охлаждении до низких температур некоторая часть индиевых адатомов замораживается в промежуточных положениях, вызывая при этом искажения муарного контраста фуллеренового слоя. При низкотемпературном росте неподвижный, неупорядоченный индиевый массив устраняет упорядоченность, обусловленную $\text{Au/Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$. Поэтому муарный контраст в молекулярном слое не возникает.

Как обсуждалось выше, разница в контрасте между темными и яркими фуллеренами имеет разную природу в случаях $C_{60}/\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и $C_{60}/h\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$. Если во втором случае данный эффект проявляется вследствие разности топографических высот, что подтверждается одинаковой разностью в заполненных и незаполненных состояниях, то в случае адсорбции фуллеренов на $\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ описанный эффект имеет явную электронную природу, так как при смене полярности сканирования происходит смена отношения яркий/темный на противоположное. Для подтверждения вывода о электронной природе были проведены измерения электронной структуры ярких и темных молекул методом туннельной спектроскопии (СТС). На рисунке 4.32 показаны данные СТС в виде зависимости локальной плотности электронных состояний (dI/dV V/I) от энергии. Для сравнения приведены данные СТС из работы [58], на которых показаны спектры от фуллеренов, адсорбированных на вицинальные металлические образцы Au(887).

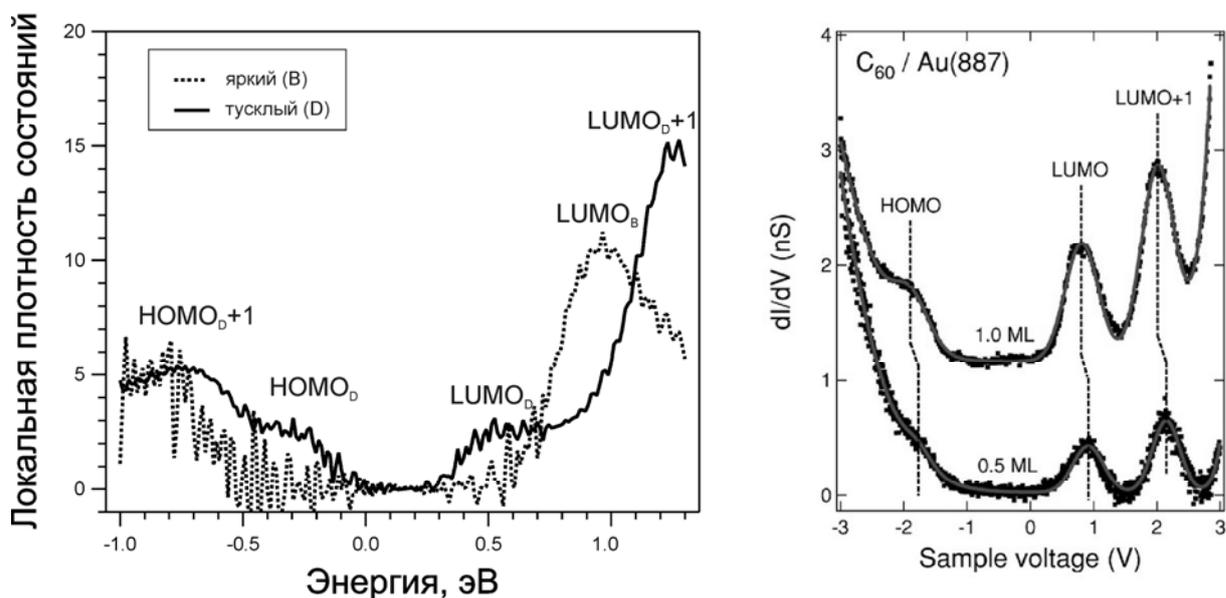


Рисунок 4.32 - Данные сканирующей туннельной спектроскопии от фуллеренов, адсорбированных на реконструкцию $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$. Для сравнения приведены данные для C_{60} на массивном образце Au (из работы [58]).

Как видно из приведенных данных, электронная структура ярких фуллеренов очень близко совпадает со структурой фуллерена, адсорбированного на массивный образец Au. Низшее незаполненное состояние (LUMO) у такой молекулы составляет примерно 1 эВ, что совпадает как со случаем $C_{60}/\text{Au}(887)$, так и с электронной структурой отдельной изолированной молекулы C_{60} (таблица. 1). В заполненных состояниях спектр не имеет выраженных особенностей. Это подтверждает ранее сделанный вывод о том, что позиция яркого фуллерена совпадает с позицией золотого тримера. Электронная структура темного фуллерена отличается от яркого. Пик LUMO

смещен в сторону уровня Ферми и составляет около 0,5 эВ, что подразумевает перенос заряда с образца в молекулу. Однако только переносом заряда невозможно объяснить все особенности электронной структуры тусклого фуллера. Так, следующая за LUMO молекулярная орбиталь (обозначенная как LUMO+1) смещена еще сильнее к уровню Ферми, так что разность между LUMO и LUMO+1 составляет всего 0,7 эВ против 1,2 эВ в «обычных» случаях. В самом деле, «простой» перенос заряда подразумевает равномерное смещение всех молекулярных орбиталей в сторону отрицательных энергий (или наоборот, в случае оттока заряда из молекул). Хотя перенос заряда только частично объясняет особенности электронной структуры слоя фуллера на $\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, качественно можно описать разницу между яркими и темными фуллеренами как адсорбированными на золотые тримеры без существенного переноса заряда и адсорбированные между тримерами (за кремниевые атомы) с переносом заряда из подложки в молекулярных слой.

Таблица 1. Энергии незаполненных молекулярных орбиталей фуллеренов (по данным СТС и работы [58]).

	LUMO	LUMO+1
Отдельная молекула [33]	1,0	2,2
C_{60} на Au(887) [33]	0,82	2,0
Яркий C_{60} на $\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$	1,0	-
Темный C_{60} на $\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$	0,6	1,3

В заключение, было обнаружено, что адсорбция фуллеренов C_{60} на реконструкции Si(111)- $\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ и Si(111)-h- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ приводит к формированию модулированного молекулярного слоя C_{60} со специфическим контрастом ярких/темных фуллеренов. Природа этого контраста оказалась отличной от случая роста молекулярного массива на поверхности металлов (Au(111), Pt(111), Cu(111) и др.), где появление темных фуллеренов связывают с образованием ямок, в которые садится молекула. Оказалось, что поверхности Au/Si(111) остаются неизменными, а их упорядочение отвечает за появление ярких/темных по контрасту C_{60} . В случае Si(111)- $\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ появление ярких/темных по контрасту фуллеренов связано с отражением молекулярным слоем структуры доменных стенок исходной реконструкции. Разный контраст в данном случае имеет электронную природу и объясняется различиями в электронной структуре молекул, адсорбированных на металлические тримеры Au и между ними. Особенно ярко различия проявляются в незаполненных электронных состояниях молекул, где наблюдаются существенные смещения LUMO (нижнее незаполненное состояние), связанные с переносом заряда из подложки в молекулярный слой. В случае гомогенной Si(111)-h- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ происходит формирование муарной структуры, которая имеет топологическую, а не электронную природу и обусловлена

периодическим расположением фуллеренов в симметричных адсорбционных положениях, то есть яркие C_{60} находятся строго над золотыми тримерами и образуют решетку $Si(111)\sqrt{129}\times\sqrt{129}$. Структурные и электронные свойства первого молекулярного слоя распространяются на следующие слои фуллерена вследствие большого дебаевского радиуса экранирования: размытый контраст ярких/темных фуллеренов сохраняется даже в четвертом слое.

4.4 Рекомендации по использованию результатов проведенных НИР

В данном проекте проводились экспериментальные исследования процессов самосборки на поверхностях кремния различных кристаллических ориентаций, модифицированных субмонослойными реконструкциями. Целью таких исследований является получение новых наноматериалов с уникальными физико-химическими свойствами.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие предложения по дальнейшей реализации результатов НИР. Структурные превращения в поверхностной фазе $\text{Si}(111) 5,55 \times 5,55\text{-Cu}$, вызванные добавлением в нее атомов Au являются примером управляемого изменения структуры поверхности. Данный эффект может быть применен, когда необходимо изменить структуру поверхности, ее морфологию в том числе и для подготовки к последующему росту приборных наноструктур. Учитывая, что слоистая структура $\text{Au/Si}(111)5,55 \times 5,55\text{-Cu}$ обладает к тому же достаточно высокой слоевой проводимостью, этот результат позволяет рассматривать ее как перспективный стабильный наноматериал для электроники.

Рост островков Co на поверхностной фазе $\text{Si}(100)\text{-c}(4 \times 12)\text{-Al}$ при различных температурах и покрытиях подложки также является примером управляемой модуляции рельефа поверхности. Контролируемое формирование массива наностроек найдет применение при создании каталитически активных поверхностей, при формировании нановискеров, необходимых для создания многоострийных катодов, сверхострых зондов для зондовой микроскопии.

По результатам изучения динамики атомов Ge, адсорбированных на реконструированной поверхности $\text{Si}(111)5,55 \times 5,55\text{-Cu}$ предложена методика анализа однородности твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на поверхности $\text{Si}(111)$ по локальной ориентации элементарных ячеек реконструкции $\text{Si}(111)5,55 \times 5,55\text{-Cu}$. Также замена верхнего поверхностного слоя подложки Si на слой $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, для которого свойственно незначительное увеличение постоянной решетки, представляет большие возможности для модификации поверхностных реконструкций, что является важным этапом в поиске методов синтеза структур пониженной размерности с заданными свойствами.

Органическое вещество триптантрин ($\text{C}_{15}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$), которое в данной работе выступало в качестве объекта исследований влияния потенциального рельефа реконструкций на рост молекулярных структур, является сильным природным антибиотиком. Данные о его взаимодействии с металлическими реконструкциями может найти применение при разработке средств целенаправленной доставки лекарственных средств.

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. Прежде, чем проводить исследования спинтронных свойств данной системы, необходимо исследовать ее структурные характеристики. Таким образом, исследование системы

марганец (адсорбат) — поверхность кремния является обязательным этапом в комплексном изучении системы Mn/Si 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 химической активностью 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».

4.5 Публикации результатов НИР

1. S.G. Azatyan, O.A. Utas, N.V. Denisov, A.V. Zotov, and A.A. Saranin. Variable termination of MnSi/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ films and its effect on surface properties. Surf.Sci., 2011, Vol. 605, Iss. 3-4, P. 289-295. (копия экспертного заключения см. Приложение А, статьи, см. Приложение В)
2. A.V. Matetskiy, D.V. Gruznev, A.V. Zotov, A.A. Saranin. Modulated C₆₀ monolayers on Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au reconstructions. Phys.Rev. B, 2011, Vol. 83, No.19, P.195421-7. (копия экспертного заключения, Приложение А, копия статьи, см. Приложение В)

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения НИР были получены следующие результаты:

1. Подготовлены аннотированные справки по научным результатам НИР, полученным на I и II этапах.

2. Проведен анализ экспериментальных данных. Подготовлен аналитический отчет.

3. Исследования, проведенные 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 приводит к огромной разнице в их поверхностных свойствах, 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.

4. Исследован рост субмонослойной пленки фуллеренов C₆₀ на поверхности Si(111) модифицированной атомами Co, имеющими ненулевой магнитный момент. Определены положения фуллеренов относительно кластеров кобальта. Установлено влияние доменов кластеров кобальта и дефектов между ними на формирование пленки фуллеренов.

5. С помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) изучалась адсорбция C₆₀ на поверхность $\text{Si(111)-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ с высокой плотностью доменных стенок, а также её модификация, вызванная индием, то есть свободная от доменных стенок поверхность $\text{Si(111)}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$. Было обнаружено, что адсорбированные C₆₀ формируют плотно упакованный гексагональный массив, который демонстрирует специфические картины, основанные на различном СТМ контрасте (яркий-темный). На поверхности $\text{Si(111)-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$, картины из темных и ярких C₆₀ повторяют сеть доменных стенок поверхности подложки и, вероятно, вызваны электронным эффектом. На гомогенной поверхности $\text{Si(111)}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ формируется двумерная муарная решетка, которая указывает на периодическое заполнение одних и тех же регулярных адсорбционных позиций на поверхности. Здесь яркий-темный контраст C₆₀ ассоциируется в основном с различными топографическими высотами молекул. В случае многослойных пленок C₆₀ было обнаружено, что темно-яркий контраст первого монослоя C₆₀ наследуется следующими слоями C₆₀ с последовательным размыванием контраста.

6. Приведены сведения о результатах реализации в 2011 г. индикаторов федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

7. Подготовлена презентация результатов по этапу «Исследования процессов формирования, структур и свойств наноматериалов (в том числе магнитных) на модифицированных полупроводниковых поверхностях» в формате Microsoft PowerPoint.

Задачи данного исследования выполнены полностью.

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. Barke I., Zheng F., Bockenhauer S., Sell K., Oeynhausen V.v., Meiwes-Broer K.H., Erwin S.C., Himpsel F.J. Coverage-dependent faceting of Au chains on Si(557) // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79. – P. 155301 – 9.
2. Erwin S.C., Barke I., Himpsel F.J. Structure and energetics of Si(111)-(5×2)-Au // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80. – P. 155409 – 10.
3. Gardener J. A., Briggs G. A. D. and Castell M. R., Scanning tunneling microscopy studies of C(60) monolayers on Au(111) // *Physical Review B* - 2009 – Vol. 80 – N. 23 - Article Number: 235434
4. Tang L., Zhang X., Guo Q.M., Wu Y.N., Wang L.L., Cheng H.P, Two bonding configurations for individually adsorbed C(60) molecules on Au(111) // *Physical Review B* – 2010 – Vol. 82 – N. 12 - Article Number: 125414.
5. Zhang X, Yin F., Palmer R.E., and Guo Q., The C60/Au(111) interface at room temperature: A scanning tunnelling microscopy study// *Surface Science*. – 2008 – Vol. 602 – N. 4 – P. 885-892.
6. Hinterstein M., Torrelles X., Felici R., Rius J., Huang M., Fabris S., Fuess H., and M. Pedio, Looking underneath fullerenes on Au(110): Formation of dimples in the substrate // *Physical Review B* – 2008 – Vol. 77 – N. 15 – Article Number: 153412.
7. Felici R., Pedio M., Borgatti F., Iannotta S., Capozzi M., Ciullo G., and Stierle A., X-ray-diffraction characterization of Pt(111) surface nanopatterning induced by C-60 adsorption // *Nature Materials* – 2005 – Vol. 4 – N. 9 – P. 688-692.
8. Torrelles X., Langlais V., De Santis M., Tolentino H. C. N. and Gauthier Y., Nanostructuring surfaces: Deconstruction of the Pt(110)-(1 X 2) surface by C(60) // *Physical Review B* – 2010 – Vol. 81 - N. 4 – Article Number: 041404.
9. H. I. Li, K. Pussi, K. J. Hanna, L.-L. Wang, D. D. Johnson, H.-P. Cheng, H. Shin, S. Curtarolo, W. Moritz, J. A. Smerdon, R. McGrath, and R. D. Diehl. Surface Geometry of C(60) on Ag(111) // *Physical Review Letters*. - 2009 – Vol. 103 – N. 5 - Article Number: 056101.
10. W. W. Pai, H. T. Jeng, C.-M. Cheng, C.-H. Lin, X. Xiao, A. Zhao, X. Zhang, G. Xu, X. Q. Shi, M. A. Van Hove, C.-S. Hsue, and K.-D. Tsuei. Optimal Electron Doping of a C(60) Monolayer on Cu(111) via Interface Reconstruction // *Physical Review Letters*. – 2010 - Vol. 104 – N. 3 - Article Number: 036103.
11. P. J. Moriarty. Fullerene adsorption on semiconductor surfaces // *Surface Science Reports* - 2010 – Vol. 65 – N. 7 - P. 175-227.

12. T. Nakayama, J. Onoe, K. Takeuchi, and M. Aono. Weakly bound and strained C-60 monolayer on the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30 degrees-Ag substrate surface // *Physical Review B* - 1999 – Vol. 59 – N. 19 - P. 12627-12631.
13. K. Tsuchie, T. Nagao, and S. Hasegawa. Structure of C-60 layers on the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface // *Physical Review B* - 1999 – Vol. 60 – N. 15 – P. 11131-11136 .
14. M. J. Butcher, J. W. Nolan, M. R. C. Hunt, P. H. Beton, L. Dunsch, P. Kuran, P. Georgi, and T. J. S. Dennis. Orientationally ordered island growth of higher fullerenes on Ag/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30 degrees // *Physical Review B* – 2001 – Vol. 64 - N. 19 - Article Number: 195401.
15. L. Wang, K. Schulte, R. A. J. Woolley, M. Kanai, T. J. S. Dennis, J. Purton, S. Patel, S. Gorovikov, V. R. Dhanak, E. F. Smith, B. C. C. Cowie, and P. Moriarty. Morphology, structure, and electronic properties of Ce@C-82 films on Ag : Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30 degrees // *Surface Science* - 2004 – Vol. 564 – N. 1-3 - P. 156-164
16. G. L. LeLay, M. Göthelid, V. Y. Aristov, A. Cricenti, M. C. Håkansson, C. Giammichele, P. Perfetti, J. Avila, and M. C. Asensio. Adsorption of C-60 on Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R(30 degrees)-Ag // *Surface Science* - 1997 – Vol. 377 - N. 1-3 - P.1061-1065.
17. V. G. Lifshits, A. A. Saranin, and A. V. Zotov, *Surface Phases on Silicon*, Wiley, Chichester, 1994.
18. T. Stimpel, M. Schraufstetter, H. Baumgartner, and I. Eisele. STM studies of C-60 on a Si(111): B surface phase // *Materials Science and Engineering B-solid State Materials for Advanced Technology*. - 2002 – Vol. 89 – N. 1-3 - P. 394-398.
19. M. A. K. Zilani, H. Xu, Y. Y. Sun, X. S. Wang, and A. T. S. Wee. Adsorption and thermal decomposition of C-60 on Co/Si(111)- 7×7 // *Applied Surface Science* - 2007 - Vol. 253 – N. 10 - P. 4554-4559.
20. J. T. Sadowski, R. Z. Bakhtizin, A. I. Oreshkin, T. Nishihara, A. Al-Mahboob, Y. Fujikawa, K. Nakajima, and T. Sakurai. Epitaxial C-60 thin films on Bi(0001) // *Surface Science* -2007 – Vol. 601 - N. 23 - P. L136-L139.
21. S. H. Chang, I. S. Hwang, C. K. Fang, and T. T. Tsong. Adsorption and motion of C(60) molecules on the Pb-covered Si(111) surface // *Physical Review B* – 2008 – Vol. 77 – N. 15 - Article Number: 155421.
22. T. Nagao, S. Hasegawa, K. Tsuchie, S. Ino, C. Voges, G. Klos, H. Pfür, and M. Henzler. Structural phase transitions of Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30 degrees-Au: Phase transitions in domain-wall configurations // *Physical Review B* - 1998 - Vol. 57 – N. 16 - P. 10100-10109.
23. D. V. Gruznev, I. N. Filippov, D. A. Olyanich, D. N. Chubenko, I. A. Kuyanov, A. A. Saranin, A. V. Zotov, and V. G. Lifshits. Si(111)- α - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au phase modified by In adsorption:

- Stabilization of a homogeneous surface by stress relief // *Physical Review B* – 2006 - Vol. 73 – N. 11 - Article Number: 115335.
24. Azatyan S.G., Iwami M., Lifshits V.G. Mn clusters on Si(111) surface: STM investigation // *Surface Science*. – 2005. – Vol. 589. – N. 1-3. – P. 106-113.
 25. Wang D.Y., Wu H.Y., Chen L.J., He W., Zhan Q.F., Cheng Z.H. Growth of honeycomb-symmetrical Mn nanodots arrays on Si(111)-7×7 surfaces // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2006. – Vol. 18. – N. 27. – P. 6357-6364.
 26. Wang H., Zou Z.Q. Self-organized growth of Mn nanocluster arrays on Si(111)-(7×7) surfaces // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Vol. 88. – P. 103115 – 3.
 27. Wang D.Y., Chen L.J., He W., Zhan Q.F., Cheng Z.H. Preferential arrangement of uniform Mn nanodots on Si(111)-7×7 surface // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2006. – Vol. 39. – P. 347-350.
 28. Wang J.Z., Jia J.F., Xiong Z.H., Xue Q.K. Spontaneous formation of Mn nanocluster arrays on a Si(111)-7×7 surface observed with STM // *Physics Review B*. – 2008. – Vol. 78. – P. 045424 – 5.
 29. Zou Z.Q., Wang D., Sun J.J., Liang J.M. Scanning tunneling microscopy studies of the formation and coarsening of manganese silicides on Si(111) // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – Vol. 107. – P. 014302 – 5.
 30. Zou Z.Q., Wang H., Wang D., Wang Q.K., Mao J.J., Kong X.Y. Epitaxial growth of manganese silicide nanowires on Si(111)-7×7 surfaces // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 90. – N. 13. – P. 133111 – 3.
 31. Wang D., Zou Z.Q. Formation of manganese silicide nanowires on Si(111) surfaces by the reactive epitaxy method // *Nanotechnology*. – 2009. – Vol. 20. – N. 27. – P. 275607 – 5.
 32. Kumar A., Tallarida M., Hansmann M., Starke U., Horn K. Thin manganese films on Si(111)-(7 × 7): electronic structure and strain in silicide formation // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2004. – Vol. 37. – N. 7. – P. 1083-1090.
 33. Schwinge K., Müller C., Mogilatenko A., Paggel J.J., Fumagalli P. Structure and magneto-optic Kerr measurements of epitaxial MnSi films on Si(111) // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 97. – N. 10. – P. 103913 – 3.
 34. Magnano E., Carleschi E., Nicolaou A., Pardini T., Zangrando M., Parmigiani F. Growth of manganese silicide films by co-deposition of Mn and Si on Si(111): A spectroscopic and morphological investigation // *Surface Science*. – 2006. – Vol. 600. – N. 18. – P. 3932-3937.
 35. Carleschi E., Magnano E., Zangrando M., Bondino F., Nicolaou A., Carbone F., Van der Marel D., Parmigiani F. Manganese silicide single crystal and films deposited on Si(111): A comparative spectroscopic study // *Surface Science*. – 2007. – Vol. 601. – N. 18. – P. 4066-4073.

36. Higashi S., Ikedo Y., Kocán P., Tochihara H. Epitaxially grown flat MnSi ultrathin film on Si(111) // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 93. – N. 1. – P. 013104 – 3.
37. Higashi S., Kocán P., Tochihara H. Reactive epitaxial growth of MnSi ultrathin films on Si(111) by Mn deposition // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79. – P. 205312 – 7.
38. Hirvonen Gritzeliuss J., Zhang H.M., Johansson L.S.O. Coverage dependence and surface atomic structure of Mn/Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ studied by scanning tunneling microscopy and spectroscopy // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80. – N. 23. – P. 235324 – 6.
39. Suto H., Imai K., Fujii S., Honda S., Katayama M. Growth process and surface structure of MnSi on Si(111) // *Surface Science*. – 2009. – Vol. 603. – N. 1. – P. 226-231.
40. Magnano E., Bondino F., Cepek C., Parmigiani F., Mozzati C. Ferromagnetic and ordered MnSi(111) epitaxial layers // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Vol. 96. – N. 15. – P. 152503 – 3.
41. Hortamani M., Kratzer P., Scheffler M. Density-functional study of Mn monosilicide on the Si(111) surface: Film formation versus island nucleation // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76. – N. 23. – P. 235426 – 9.
42. Schwinge K., Paggel J.J., Fumagalli P. Mosaic superstructure in manganese silicide films on Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$):Bi- α // *Surface Science*. – 2007. – Vol. 601. – N. 3. – P. 810-813.
43. Venables J.A., Spiller G.D.T., Hanbücken M. Nucleation and growth of thin films // *Reports on Progress in Physics*. – 1984. – Vol. 47. – N. 4. – P. 399-460.
44. А.Е.Долбак, Б.З.Ольшанецкий, С.А.Тийс, Р.А.Жачук // *ФТТ*, 1999. - том 41. - вып. 8.
45. P. A. Bennett, M. Copel, D. Cahill, J. Falta and R. M. Tromp // *Phys. Rev.Lett.* – 1992. – 69.1224
46. J. Díaz*, R. Morales, S. M. Valvidares, and J. M. Alameda // *Phys. Rev. B.* -2005. - 72, 144413
47. Curl R. F., Smalley R. E. Fullerenes // *Scientific American*. – 1991. – Vol. 256 - N. 32 – P. 54-&.
48. Tycko R., Dabbagh G., Fleming R.M., Haddon R.C., Makhija A.V., Zahurak S.M. Molecular-dynamics and the phase transition in solid C60 // *Physical Review Letters*. – 1991. – Vol. 67 – N. 14 – P. 1886 – 1889.
49. Haddon R.C. Electronic-structure, conductivity, and superconductivity of alkali-metal doped C-60 // *Accounts of Chemical Research*. - 1992 - Vol. 25 - N. 3 - P. 127-133
50. Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C., Murphy D.W., Glarum S.H., Palstra T.T.M., Ramirez A.P., Kortan A.R., Superconductivity at 18K in Potassium-doped C-60 // *Nature* – Vol. – 350 – N. 6319 – P. 6000-6001.
51. Tanigaki K., Ebbesen T.W., Saito S., Mizuki J., Tsai J.S., Kubo Y., Kuroshima S. Superconductivity at 33K in CsxRbyC60 // *Nature* – 1991 – Vol. 352 - N. 6332 - P. 222-223.
52. Wada Y., Tsukada M., Fujihira M., Matsushige K., Ogawa T., Haga M., Tanaka S. Prospects and Problems of Single Molecule Information Devices // *Japanese Journal of Applied Physics* – 2000 - Vol. 39 – N. 7A – P. 3835-3849

53. Feenstra R.M., Stroscio J.A., Fein A.P. Tunneling spectroscopy of the Si(111)2x1 surface. // Surface Science. – 1987. – Vol. 181 - N. 1-2 - P. 295-306
54. Y. G. Ding, C. T. Chan, and K. M. Ho. Theoretical investigation of the structure of the (root-3x-root-3)R30-degrees-Au/Si(111) surface // Surface Science - 1992 – Vol. 275 – N. 3 – P. L691-L696.
55. I. H. Hong, D. K. Liao, Y. C. Chou, C. M. Wei, and S. Y. Tong. Direct observation of ordered trimers on Si(111)root 3x root 3R30 degrees-Au by scanned-energy glancing-angle Kikuchi electron wave-front reconstruction // Physical Review B - 1996 – Vol. 54 – N. 7 - P. 4762-4765.
56. J. Y. Lee and M. H. Kang. Atomic and Electronic Structure of Au/Si(111)-(root 3 x root 3-)R30 degrees: Density-Functional Theory Calculations // Journal of the Korean physical society – 2009 – Vol. 55 – N. 6 – P. 2460-2464.
57. J. K. Kim, K. S. Kim, J. L. McChesney, E. Rotenberg, H. N. Hwang, C. C. Hwang, and H. W. Yeom. Two-dimensional electron gas formed on the indium-adsorbed Si(111)root 3 x root 3-Au surface // Physical Review B – 2009 – Vol. 80 – N. 7 - Article Number: 075312.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
Копии экспертных заключений

Форма 2

«Утверждаю»



Заместитель директора по научной работе
зам. директора по научной работе)

А.А. Супоня
(звание, Ф.И.О.)

июля 2010 г.

ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ
о возможности опубликования

Эксперт Института автоматизации и процессов управления ДВО РАН, рассмотрев материалы статьи “Variable termination of MnSi/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ films and its effect on surface properties” S.G. Azatyan, O.A. Utas, N.V. Denisov, A.V. Zotov, A.A. Saranin (вид и название материала, ученая степень, ф.и.о. автора, кол-во страниц) (количество страниц — 20, рисунков — 11, ссылок — 22) 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  д.ф.-м.н., ученый секретарь ИАПУ ДВО РАН, Н.Г. Галкин
(подпись) (ученая степень, ф.и.о., должность)

« 2 » июля 2010 г.

СОГЛАСОВАНО:

Инженером спец. сектора  И.В. Вьюнкова

« 2 » июля 2010 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
Копии статей и
тезисов

Surface Science 605 (2011) 289–295



Contents lists available at ScienceDirect

Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/susc



Variable termination of MnSi/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ films and its effect on surface properties

S.G. Azatyan^a, O.A. Utas^a, N.V. Denisov^a, A.V. Zotov^{a,b,c}, A.A. Saranin^{a,b,*}

^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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 July 2010

Accepted 18 October 2010

Available online 26 October 2010

Keywords:

Atom–solid interactions

Silicon

Manganese

Surface structure

Morphology

Roughness

Topography

Scanning tunneling microscopy (STM)

ABSTRACT

Using scanning tunneling microscopy observations, we have found that, depending on the growth conditions, MnSi films on Si(111) can be formed with various terminating surfaces. In addition to the usual MnSi/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surface which is known to be an Si-terminated quadruple layer of a B20 structure of bulk MnSi compound, a surface of a new type can be formed if the MnSi film growth proceeds under the condition of an Si deficit. The new surface also has a $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ periodicity but a different STM appearance and was ascribed to the quadruple layer in which the topmost Si layer is missing. Hence, it is assumed to be terminated by an Mn layer. The difference in structure leads to a great difference in surface properties, as has been revealed in experiments with the adsorption of selected species onto these surfaces. For example, the coefficient of surface diffusion for Au atoms differs for these surfaces by about four orders of magnitude.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The fabrication of ferromagnetic thin films and nanostructures on semiconductor surfaces has recently attracted considerable attention because of its potential applications for spintronic devices. In particular, manganese silicides grown on Si substrates are of especial interest due to their advanced properties. It has been demonstrated that, depending on growth conditions, reactive adsorption of Mn onto Si(111) can produce a complete set of basic nanostructures, including nanodots [1–6], nanowires [7,8] and nanofilms [9–17]. The nanofilms are represented by MnSi-silicide layers having a B20 structure of bulk MnSi compound [18] (Fig. 1). They are formed either by depositing a single Mn layer followed by annealing (typically, at 350–500 °C) or by preparing a sandwich-like structure of Si and Mn layers followed by annealing at somewhat lower temperatures (200–300 °C). In the latter case, an Si atom supply to the growing silicide layer is facilitated and the silicide surface acquires a smoother morphology [11,14]. The formation of the continuous MnSi layer starts after deposition of ~3 monolayers (ML; 1 ML = 7.83×10^{14} atoms/cm²) of Mn, when the second quadruple layer (QL) of the B20 MnSi becomes completed. With a lower amount of Mn deposited onto the Si(111) surface, 2-QL MnSi islands coexist with regions of bare Si surface [9,13–15]. The

1×1 surface unit cell of MnSi(111) coincides with the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° unit cell with a mismatch of 3.2% and the MnSi/Si(111) surface exhibits a $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ periodicity both in low energy electron diffraction (LEED) and scanning tunneling microscopy (STM) observations. The top MnSi/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ layer has been reported to consist of Mn and Si trimers of which the Si trimers are located ~0.5 Å higher than the Mn trimers [15,16,18].

In the present study, we have found that when MnSi film growth on Si(111) takes place under the conditions of an Si deficit, the film surface adopts a specific structure. It also shows up in STM as an array of protrusions arranged in a hexagonal $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ lattice, but these protrusions have a lower apparent height and different occupation sites compared to the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ protrusions of the basic MnSi/Si(111) structure. Plausibly, the new structure corresponds to the surface of a completed QL in which the topmost Si atoms are missing, i.e., it can be considered conventionally as a “triple-layer” (“TL”) MnSi(111) surface (Fig. 1). The MnSi “TL”-surface shows up as atomically smooth, hence adsorbed atoms are highly mobile on this surface, as compared to the QL-surface. For example, Si atoms deposited onto the QL-surface at room temperature (RT) form an ordered $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ adatom array (thus, producing the third type of MnSi film surface termination), while on the “TL”-surface they agglomerate into atomic clusters having random shapes. The diffusion coefficient of gold adatoms on the “TL”-surface is ~10⁴ times greater than that on the QL-surface, as estimated from the ratio of the density of Au islands forming on these surfaces.

* Corresponding author. 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).

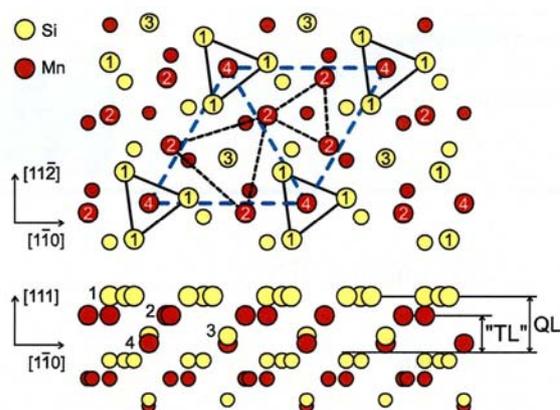


Fig. 1. A schematic model of the B20-type structure of MnSi film according to Refs. [14,15,18]. A unit cell corresponding to $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ on Si(111) is outlined. Light gray circles (yellow online) represent Si atoms and dark gray circles (red online) Mn atoms. The Si trimers in the topmost layer are indicated by solid triangles and the Mn trimers in the first Mn layer by dashed triangles. The quadruple layer (QL) and the "triple-layer" ("TL") are indicated in a side view of the model. The QL consists of four different layers (numbered 1–4) and the "TL" consists of three layers (numbered 2–4). In the top view, all atoms located in the four different layers are numbered from 1 to 4 only for the top QL according to the numbers in the side view. Atoms of the deeper QL are shown by the circles of a smaller size.

2. Experimental

Our experiments were performed with an Omicron STM operating in an ultrahigh vacuum ($\sim 2.0 \times 10^{-10}$ 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 an effusion cell at a rate of 1.0 ML/min and silicon was sublimated from a current-heated Si strip at a rate of 0.5 ML/min. In the experiments with gold deposition, Au was deposited from an Au-wrapped tungsten filament at a rate of 0.4 ML/min. The Mn deposition rate was calibrated in the experiments by preparation of a continuous 2-QL-thick MnSi film which is known to adopt 8/3 ML of Mn. The Si deposition rate was calibrated by measuring the area fraction occupied by 2D Si islands epitaxially grown on Si(111) 7×7 surface after depositing Si submonolayers. The Au source was calibrated by the formation of the Si(111) 5×2 -Au surface phase which has recently been established to contain 0.6 ML of Au [19,20]. The typical accuracy of the deposition rate calibration was ~ 10 –15%. For STM observations, electro-chemically etched tungsten tips cleaned by *in situ* heating were employed. All STM images were acquired in a constant-current mode at room temperature.

3. Results and discussion

In order to facilitate the Si supply to the growing MnSi films, sandwich structures of alternating Mn and Si layers were formed by RT deposition prior to annealing at ~ 300 °C for 5 min. In all sandwich structures, the first layer was always an Mn layer and the capping layer was always an Si layer. The coverage of Mn and Si in the layers and the number of Mn–Si layer pairs were adjusted to form an MnSi film with the desired number of quadruple layers. It was taken into account that each QL incorporates 4/3 ML of Mn and 4/3 ML of Si. It was also assumed that the disrupted Si(111) 7×7 substrate reconstruction supplies an additional 2.08 ML of Si to the growing MnSi film besides the Si amount coming from the deposited Si layers. Bearing the above in mind, the amounts of Mn and Si in each Mn–Si paired layer were adjusted to provide a complete supply of Mn and Si to form

2 QL or 3 QL of MnSi films. Combining these 2-QL and 3-QL portions, we were able to fabricate MnSi films of any desired thickness starting from 2 QL. For example, for the formation of, say, 3-QL-thick MnSi film one needs $3 \times 4.33 = 4$ ML of Mn and the same 4 ML of Si. Assuming that 2.08 ML of Si comes from the disrupted Si(111) 7×7 substrate reconstruction, the capping Si layer has to contain $4 - 2.08 = 1.92$ ML of Si. Hence, the sandwich structure used to prepare 3-QL-thick MnSi film was as follows: Si(1.92 ML)/Mn(4 ML)/Si(111).

When the amounts of Mn and Si in the layers constituting the sandwich structure are adjusted properly, the MnSi films formed display in STM a $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -reconstructed surface (Fig. 2a) that is similar to that observed in all previous STM studies [9,13–15,21]. This surface is known to correspond to the completed MnSi(111) QL terminated by an Si atomic layer. However, if the growth of the MnSi films proceeds under a condition of Si deficit (e.g., when the amount of Si in the capping layer or in the other Si layers constituting the sandwich structure is less than optimal and typically when the film is relatively thick) the MnSi film displays a different surface structure. Depending on the extent of Si deficit, the new surface structure can cover the whole surface of the MnSi film (as in Fig. 2c) or can coexist

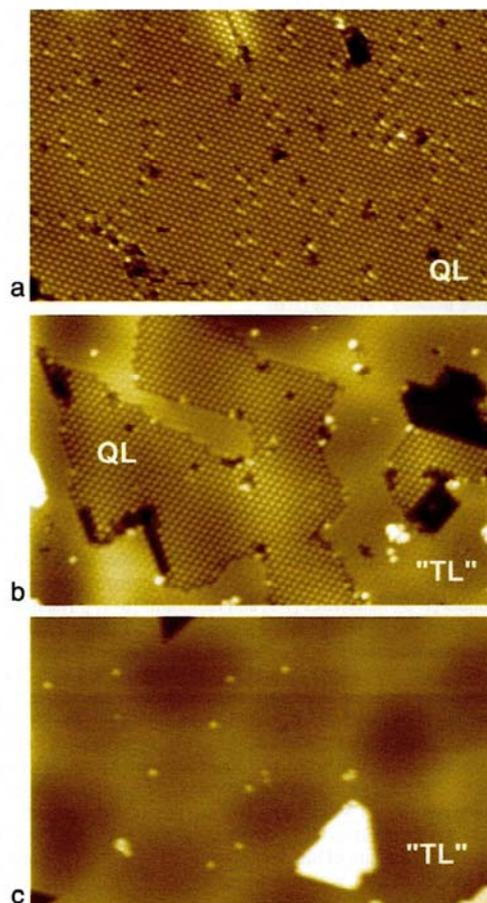


Fig. 2. $500 \times 300 \text{ \AA}^2$ filled-state (-1.0 V) STM images of the MnSi/Si(111) films prepared (a) under the condition of optimal Si supply and under the conditions of (b) medium and (c) strong deficit of Si supply to the growing MnSi film. Preparation conditions: (a) Si(0.6 ML)/Mn(2.7 ML)/Si(111), (b) Si(2.6 ML)/Mn(2.7 ML)/Si(2.0 ML)/Mn(2.7 ML)/Si(0.6 ML)/Mn(2.7 ML)/Si(111), and (c) Si(2.3 ML)/Mn(2.7 ML)/Si(1.8 ML)/Mn(2.7 ML)/Si(0.6 ML)/Mn(2.7 ML)/Si(111) sandwiches annealed at 300 °C.

with regions of the usual $\text{MnSi}/\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ reconstruction (as in Fig. 2b). We suggest tentatively that the new surface structure corresponds to an MnSi quadruple layer in which the top Si atomic layer (1 ML of Si) is missing (see Fig. 1). Thus, it can be denoted as the MnSi “triple-layer” (“TL”) and we will use this notation in further discussion. As will be shown later, with this assumption all the current observations receive very natural explanations. In particular, we found that deposition of ~ 1 ML of Si onto the “TL”-surface followed by appropriate annealing converts it to the usual Si-terminated QL-surface (to be shown later, while describing the experiments with Si deposition onto the MnSi surfaces).

We now compare the structures of the $\text{MnSi}/\text{Si}(111)$ QL- and “TL”-surfaces. It is worth noting that the individual structural features of these surfaces appear very similar at both negative and positive STM bias voltages (Fig. 3), indicating that the observed STM features have topographic rather than electronic origin. In particular, one can notice the existence of long-period (~ 200 Å) surface modulations in each of the four STM images in Fig. 3. Observation of similar surface modulations has recently been reported [9,10,21] and it has been suggested that the surface is buckled as a result of lattice mismatch between the Si substrate and the silicide layer. This suggestion is consistent with the STM images in Fig. 3, which show that the location, shape and periodicity of the modulations are independent of the bias voltage, hence they are indeed purely topographic features. Schwinge et al. [10] found that the modulations persist up to an MnSi thickness of ~ 140 Å (~ 50 QL), while in thicker films the stress is relaxed via the formation of screw dislocations. In the present study, we have established the lower limit of the occurrence of these modulations. Surface modulations are observed starting from 4 QL (Fig. 4b), but they are absent on thinner films, i.e., at 2 QL (Fig. 2a) and 3 QL (Fig. 4a). One can notice also that the modulations develop on both the QL- and “TL”-surfaces.

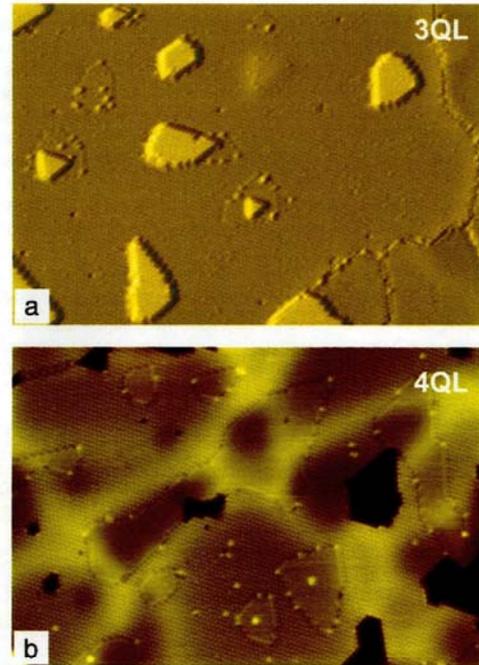


Fig. 4. 800×550 Å² STM images showing the surfaces of the (a) 3-QL and (b) 4-QL MnSi films. The long-period surface modulations are present at 4-QL-surface but are absent at 3-QL-surface. Preparation conditions: (a) Si(1.9 ML)/Mn(2.7 ML)/Si(111) and (b) Si(1.6 ML)/Mn(2.7 ML)/Si(1.8 ML)/Mn(2.7 ML)/Si(111) sandwiches annealed at 300 °C.

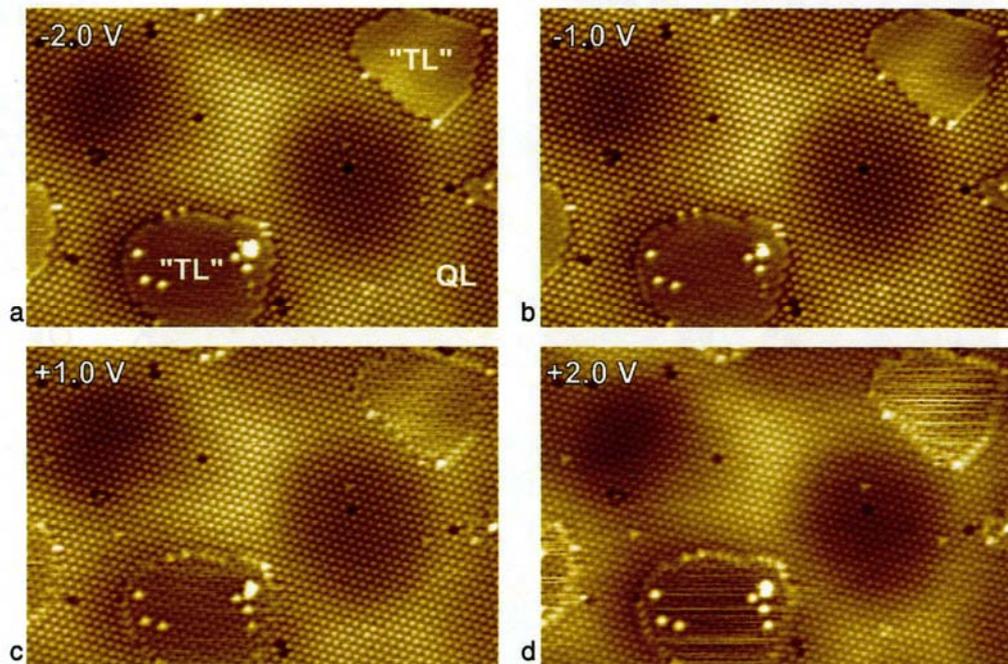


Fig. 3. 500×340 Å² STM image of the same $\text{MnSi}/\text{Si}(111)$ surface area with coexisting QL- and “TL”-domains acquired at (a) -2.0 V, (b) -1.0 V, (c) $+1.0$ V, and (d) $+2.0$ V. Sample preparation conditions were similar to those of the surface shown in Fig. 2b. One can see that all images have a very similar appearance indicating that the observed STM features have basically a topographic origin.

Similar to the usual MnSi QL-surface, the "TL"-surface also appears in the STM images as an array of protrusions arranged into a hexagonal $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ lattice (Fig. 5). However, the protrusions at the "TL"-surface have a lower apparent height and the "TL"-surface is less corrugated than the QL-surface (see Fig. 5c). Expanding the hexagonal grid with nodes at the protrusions of the QL-surface onto the domain of the "TL"-surface (as in Fig. 5b), one can see that the protrusions of the "TL"-surface occupy different sites: they are located at the center of every second triangle having QL-protrusions at its corners (Fig. 5b). This observation receives a natural explanation, if one considers the B20 structure of MnSi (Fig. 1) and assumes that the features seen in the STM images from both surfaces are due to the topmost atoms. Hence, for the QL-surface, each protrusion corresponds plausibly to an Si trimer and, for the "TL"-surface (in which the above Si trimers are missing), each protrusion corresponds to one of the two inequivalent Mn trimers. However, a conclusive determination of the origin of the

STM protrusions seen on each of the two surfaces apparently requires further investigations. For this, theoretical simulation of the STM images seems especially desirable. Note that such data are still lacking even for the well-known QL-surface, whose STM features have been ascribed either to the top Si or Mn trimers [14,15].

Deposition of small amounts of adsorbates, Si, Mn or Au, onto the QL- and "TL"-surfaces has revealed a great difference in their properties. Let us consider first the case of Si deposition and start

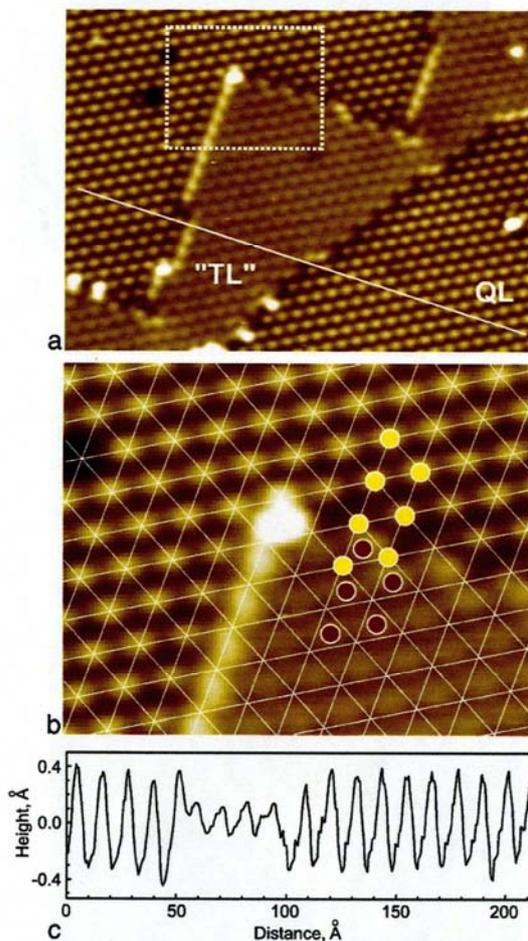


Fig. 5. (a) $200 \times 150 \text{ \AA}^2$ filled-state (-1.0 V) STM image of the MnSi/Si(111) surface area with coexisting QL- and "TL"-domains (as indicated). (b) Close-up of the surface region, outlined by a dashed frame in (a), with a superposed hexagonal grid in which the nodes coincide with protrusions on the QL-surface (marked by yellow circles). One can see that the location site of the protrusions within the "TL"-domain (marked by red circles) is in the center of the triangle formed by three QL-protrusions. (c) Line profile along the white line in (a) showing the apparent height difference of protrusions at the QL- and "TL"-surfaces.

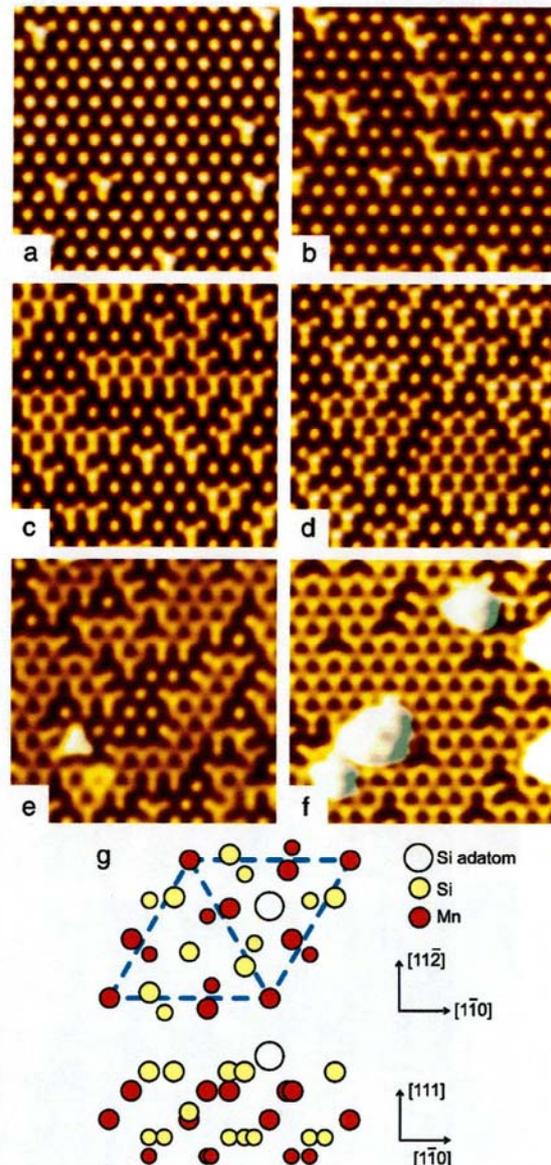


Fig. 6. A set of $80 \times 80 \text{ \AA}^2$ STM images illustrating the evolution of (a) the QL-surface after RT adsorption of (b) 0.05 ML, (c) 0.10 ML, (d) 0.16 ML, (e) 0.21 ML, and (f) 0.26 ML of Si onto it. Original QL-surface was prepared by annealing the Si(0.6 ML)/Mn(2.7 ML)/Si(111) sandwich at $300 \text{ }^\circ\text{C}$. (g) Tentative model of the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ array of Si adatoms ($1/3 \text{ ML}$) on top of the QL-surface. The choice of the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ half unit cell occupied by an Si adatom is arbitrary.

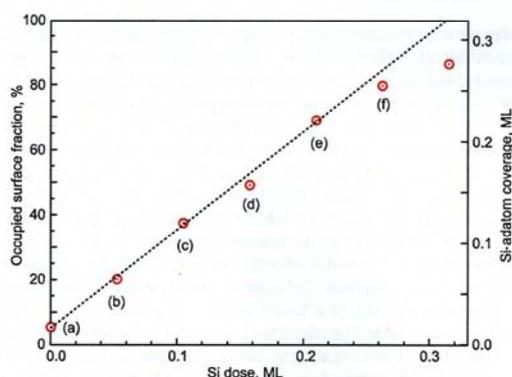


Fig. 7. Occupation of the $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ unit cells on the MnSi QL-surface by the extra protrusions as a function of Si amount deposited at RT. The characters indicate the reference to the corresponding surfaces in Fig. 6. The dashed line illustrates the case of linear dependence where each extra protrusion corresponds to a single Si adatom.

with the QL-surface. As illustrated in Fig. 6, Si deposition onto this surface results in the progressive appearance of extra bright protrusions that are three-fold coordinated. Their density grows linearly with the Si deposited at a rate corresponding to the case where each extra protrusion corresponds to a single Si adatom (Fig. 7). It is worth noting that similar features have also been observed in previous studies and their origin has been a debated subject [9,14,15]. Kumar et al. [9] observed the extra protrusions with a coverage of ~20% and interpreted them as Si adatoms. In contrast, Hirvonen Grizelius et al. [15] reported the observation of extra protrusions at ~7% and ascribed them to Mn adatoms. However, this possibility can be safely ruled out since RT deposition of Mn produces random features of different shapes, which continuously change their locations during STM imaging at RT (Fig. 8). Thus, our present

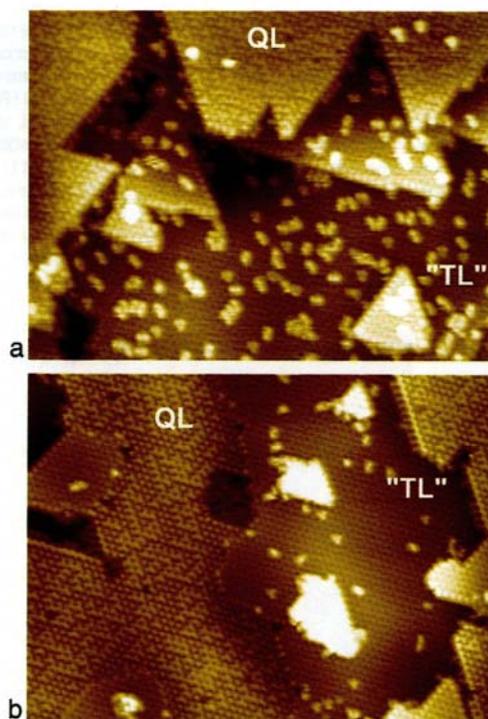


Fig. 9. $500\times 375\text{ \AA}^2$ filled-state (-1.0 V) STM images of the MnSi/Si(111) surface with coexisting QL- and "TL"-domains (a) after depositing 0.1 ML of Si at RT and (b) after subsequent annealing at $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$. Conditions for preparation of the original surface were similar to those for the surface shown in Fig. 2b.

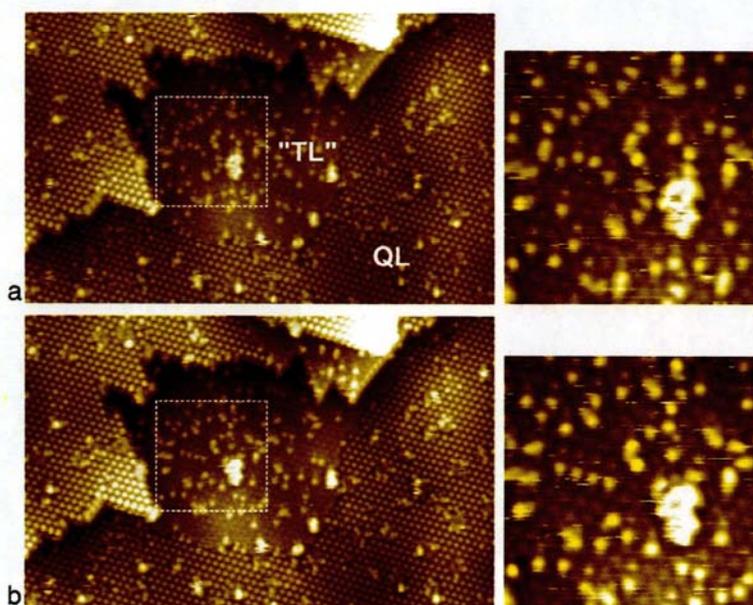


Fig. 8. (a) $500\times 320\text{ \AA}^2$ filled-state (-1.0 V) STM images of the MnSi/Si(111) surface area with coexisting QL- and "TL"-domains after depositing 0.05 ML of Mn at RT. (b) STM image of the same surface area acquired 3 min later. The close-up pictures of the region outlined in the STM images are shown in the right panel. Note the difference in the location of the features seen in the two pictures. Conditions for preparation of the original surface were similar to those for the surface shown in Fig. 2b.

experiments unambiguously demonstrate that the extra protrusions on the MnSi QL-surface are Si adatoms, whose concentration can be precisely controlled in a wide range from ~5% to ~90% (i.e., from ~0.02 to ~0.30 ML) just by RT deposition of the desired amount of Si (Fig. 7). But one should bear in mind that above the ~75%-level, three-dimensional Si islands start to grow. Hence, in addition to the QL- and "TL"-surfaces one can obtain a third type of MnSi/Si(111) film termination, namely an ordered $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ array of Si adatoms (~1/3 ML) on top of the QL-surface (as illustrated by the model in Fig. 6g).

Upon deposition onto the "TL"-surface, adsorbed Si atoms demonstrate quite a different behavior. At RT, Si atoms on the QL-surface show up as individual Si adatoms, but on the "TL"-surface they

form atomic clusters having random shapes (Fig. 9a). Upon light annealing at ~100 °C, these clusters agglomerate into larger 2D islands (except for some remaining original clusters which, plausibly, are tied to surface defects), while separate Si adatoms on the QL-surface still remain (Fig. 9b). Annealing of the "TL"-surface with adsorbed Si to higher temperatures of about 300 °C converts it to the QL-surface. The transformation could be partial in the case of insufficient Si deposition, as illustrated in Fig. 10b, which shows the "TL"-surface with adsorbed 1.0 ML of Si after annealing at 300 °C. One can see that in addition to the developed QL-domains (including those on top of the 2D islands), the "TL"-domains still remain. With the excess of Si, the original "TL"-surface could be converted to the QL-surface with an ordered $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ array of Si adatoms on its top. This case is illustrated in Fig. 10c, showing the "TL"-surface with adsorbed ~1.4 ML of Si after annealing at 300 °C. This surface is similar to that shown in Fig. 6d. Thus, one can conclude that the "TL"-surface with adsorbed Si is metastable and could be converted to the stable QL-surface, but this transformation requires surmounting a certain energy barrier and occurs only at a temperature of ~300 °C.

The results for Au deposition are illustrated in Fig. 11. One can see the formation of nanoislands on both types of MnSi surface, but on the QL-surface there are many small islands, while on the "TL"-surface the islands are sparse and relatively large. The ratio of the island densities for the two surfaces amounts to at least ~20. According to classical nucleation theory [22], for isotropic surface diffusion and critical nucleus size of one, the island density (N) depends on the deposition rate (F) and the surface diffusion coefficient (D) as $N \propto (F/D)^{1/3}$. As the deposition rate was kept the same (as well as other growth parameters), one gets an estimation that the diffusion coefficients of Au on the two surfaces differ by a factor of ~ 8×10^3 . An accurate value is expected to be even greater, since the evaluated island density on the "TL"-surface seems to be overestimated. We counted all the Au

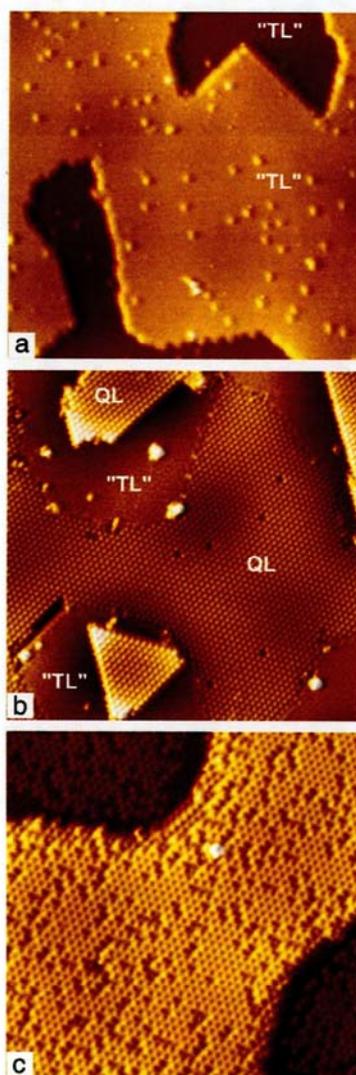


Fig. 10. (a) $320 \times 320 \text{ \AA}^2$ filled-state (-1.5 V) STM image of the MnSi/Si(111) surface with "TL"-termination (prepared by annealing Si(4.0 ML)/Mn(4.0 ML)/Si(4.0 ML)/Mn(4.0 ML)/Si(4.0 ML)/Mn(4.0 ML)/Si(1.0 ML)/Mn(4.0 ML)/Si(111) sandwich at 300 °C). (b) The surface as in (a) after RT deposition of ~1.0 ML of Si followed by annealing at 300 °C. (c) The surface as in (a) after RT deposition of ~1.4 ML of Si followed by annealing at 300 °C.

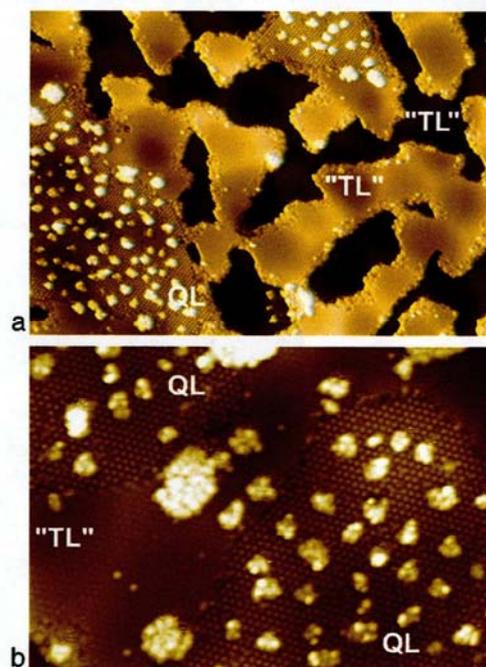


Fig. 11. (a) $1000 \times 700 \text{ \AA}^2$ and (b) $500 \times 350 \text{ \AA}^2$ filled-state (-1.0 V) STM images of the MnSi/Si(111) surface area with coexisting QL- and "TL"-domains after depositing 0.25 ML of Au at RT. Conditions for preparation of the original surface were similar to those for the surface shown in Fig. 2b.

nanoislands present on the “TL”-domains. However, a significant fraction of nanoislands are located at the boundaries with QL-domains or at step edges and, in addition, there are also Au islands having smaller size which possibly just decorate surface defects.

4. Conclusions

Using scanning tunneling microscopy observations, we have found that in addition to the well-known MnSi/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ surface, which resembles the Si-terminated quadruple layer of the B20 structure, a surface of another type can be obtained if the growth of the MnSi film misconducted under the condition of an Si deficit. In STM, the new surface also displays a hexagonal $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ reconstruction but its protrusions have a lower apparent height and the surface itself is less corrugated. Moreover, the protrusions of the new surface occupy different sites compared to those displayed by the usual MnSi surface. Namely, these sites are located at the center of every second triangle having the protrusions of the usual surface at the corners. These findings yield to a natural explanation if one assumes that the new surface corresponds to a quadruple layer (QL) in which the topmost Si layer is missing and the surface is terminated by Mn atoms. We referred conventionally to this surface as the “triple-layer” (“TL”) surface. Hence, every protrusion seen in the STM images of both polarities corresponds, in the case of the QL-surface to Si trimers, or to one of two inequivalent Mn trimers in the case of a “TL”-surface. It has been demonstrated that the “TL”-surface can be converted to the QL-surface by depositing ~1 ML of Si onto it followed by annealing at ~300 °C. The adsorption of selected species, Si, Mn and Au, onto the QL- and “TL”-surfaces has revealed a dramatic difference in the properties of these surfaces. For example, the diffusion coefficient of Au adatoms on the “TL”-surface has been found to be ~10⁴ times greater than that of Au adatoms on the QL-surface.

As a final remark, we would like to note that though our tentative assumption of an Mn-terminated “TL”-surface fits well the experimental results, for its conclusive confirmation appropriate calculations are highly desirable. The following are the subjects which especially demand theoretical consideration: a test of the stability of the Mn-terminated MnSi surface, the simulation of the STM images from the QL- and “TL”-surfaces, the determination of the adsorption

sites of additional Si adatoms on the QL-surface, and a comparison of the potential barriers for diffusion of adsorbates on the QL- and “TL”-surfaces.

Acknowledgement

Part of this work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grants Nos. 09-02-00094 and 09-02-98500), and the Russian Federal Agency for Science and Innovations (Grant Nos. P1420, 02.740.11.0111 and 4634.2010.2).

References

- [1] S.G. Azatyan, M. Iwami, V.G. Lifshits, *Surf. Sci.* 589 (2005) 106.
- [2] D.Y. Wang, H.Y. Wu, L.J. Chen, W. He, Q.F. Zhan, Z.H. Cheng, *J. Phys. Cond. Matt.* 18 (2006) 6357.
- [3] H. Wang, Z.Q. Zou, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 103115.
- [4] D.Y. Wang, L.J. Chen, W. He, Q.F. Zhan, Z.H. Cheng, *J. Phys. D Appl. Phys.* 39 (2006) 347.
- [5] J.Z. Wang, J.F. Jia, Z.H. Xiong, Q.K. Xue, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 045424.
- [6] Z.Q. Zou, D. Wang, J.J. Sun, J.M. Liang, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 014302.
- [7] Z.Q. Zou, H. Wang, D. Wang, Q.K. Wang, J.J. Mao, X.Y. Kong, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 133111.
- [8] D. Wang, Z.Q. Zou, *Nanotechnology* 20 (2009) 275607.
- [9] A. Kumar, M. Tallarida, M. Hansmann, U. Starke, K. Horn, *J. Phys. D Appl. Phys.* 37 (2004) 1083.
- [10] K. Schwinge, C. Müller, A. Mogilatenko, J.J. Paggel, P. Fumagalli, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 103913.
- [11] E. Magnano, E. Carleschi, A. Nicolaou, T. Pardini, M. Zangrando, F. Parmigiani, *Surf. Sci.* 600 (2006) 3932.
- [12] E. Carleschi, E. Magnano, M. Zangrando, F. Bondino, A. Nicolaou, F. Carbone, D. Van der Marel, F. Parmigiani, *Surf. Sci.* 601 (2007) 4066.
- [13] S. Higashi, Y. Ikeda, P. Kocán, H. Tochihara, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 013104.
- [14] S. Higashi, P. Kocán, H. Tochihara, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 205312.
- [15] J. Hirvonen, G. Grizelius, H.M. Zhang, L.S.O. Johansson, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 235324.
- [16] H. Suto, K. Imai, S. Fujii, S. Honda, M. Katayama, *Surf. Sci.* 603 (2009) 226.
- [17] E. Magnano, F. Bondino, C. Cepek, F. Parmigiani, C. Mozzati, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 152503.
- [18] M. Hortamani, P. Kratzer, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 235426.
- [19] 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.
- [20] S.C. Erwin, I. Barke, F.J. Himpsel, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 155409.
- [21] K. Schwinge, J.J. Paggel, P. Fumagalli, *Surf. Sci.* 601 (2007) 810.
- [22] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, M. Hanbücken, *Rep. Prog. Phys.* 47 (1984) 399.

Modulated C_{60} monolayers on $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au reconstructionsA. V. Matetskiy,¹ D. V. Gruznev,¹ A. V. Zotov,^{1,2,3} and A. A. Saranin^{1,2}¹*Institute of Automation and Control Processes, 690041 Vladivostok, Russia*²*Faculty of Physics and Engineering, Far Eastern State University, 690000 Vladivostok, Russia*³*Department of Electronics, Vladivostok State University of Economics and Service, 690600 Vladivostok, Russia*

(Received 26 January 2011; published 9 May 2011)

Adsorption of C_{60} onto the $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au surface with a high density of domain walls and its In-induced modification, a domain-wall-free $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In) surface, has been studied using scanning tunneling microscopy (STM). Adsorbed C_{60} have been found to form close-packed hexagonal arrays displaying specific patterns of C_{60} having different dim-bright STM contrast. On the $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au surface, the dim-bright C_{60} pattern replicates the domain-wall network of the substrate surface and has plausibly an electronic origin. On the homogeneous $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In) surface, a Moiré pattern of a two-dimensional lattice develops, which indicates periodic occupation of the same regular adsorption sites on the surface. Here, the dim-bright C_{60} contrast is associated plausibly with different topographic heights of the molecules. In the case of the multilayer C_{60} films, the dim-bright C_{60} patterns of the first C_{60} monolayer have been found to be inherited with gradual smearing in the next C_{60} layers.

DOI: 10.1103/PhysRevB.83.195421

PACS number(s): 68.43.Hn, 68.37.Ef, 68.43.Bc

I. INTRODUCTION

Nucleation, growth, and structure of C_{60} monolayers on various surfaces have recently attracted a considerable amount of attention due to their potential use in developing molecular-based devices. Another reason for the research activity in this field is the exceptional variety of phenomena occurring at C_{60} adsorption onto solid surfaces, which presents intriguing puzzles for researchers. The presence of adsorbed C_{60} molecules that display a different scanning tunneling microscopy (STM) contrast (i.e., the observation of the coexisting so-called “bright” and “dim” C_{60}) might serve as an example. The phenomenon has been detected on a number of metal surfaces, particularly on Au(111).^{1–3} The difference in the apparent height of the features in STM might result from topographic and/or electronic local variations. It is argued^{1,2} that the dim C_{60} molecules arise from the creation of a nanopit in the Au surface below the adsorbed C_{60} molecule, which enhances C_{60} -substrate bonding energy and facilitates charge transfer from the Au(111) surface to C_{60} . Digging nanopits by adsorbed C_{60} is not a peculiarity of only the Au(111) surface, but appears to be a common feature for a variety of metal surfaces, including Au(110),⁴ Pt(111),⁵ Pt(110),⁶ Ag(111),⁷ Cu(111),⁸ etc. Another general feature for C_{60} adsorption on the vast majority of metal surfaces is that the C_{60} layer often adopts a close-packed hexagonal structure with a C_{60} nearest-neighbor distance close to that of 10.0 Å in a bulk fullerite. This indicates that intermolecular interaction on metal surfaces typically dominates over the fullerene-substrate interaction. In contrast, C_{60} adsorbed on semiconductor surfaces, particularly on Si(111), demonstrates quite a different behavior.⁹ The formation of the close-packed molecular monolayers is suppressed there by a relatively strong fullerene-substrate interaction. It is, however, possible to modify the Si(111) surface chemistry by forming an appropriate adsorbate-induced surface reconstruction. For example, highly ordered fullerene assemblies have been grown on the $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag reconstruction, and their properties have been characterized in a number of works.^{10–14} Thus,

adsorbate-induced Si reconstructions are believed to be a promising place to tailor the structure and properties of the adsorbed fullerene arrays. It should be noted, however, that in spite of the great variety of known adsorbate-induced reconstructions on silicon,¹⁵ there have been only a few studies on the fullerene adsorption onto them.⁹ Other than fullerenes on $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag, which have been studied relatively extensively, we can cite only a few studies on a small number of systems: $C_{60}/\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B,¹⁶ $C_{60}/\text{Si}(111)7\times 7$ -Co,¹⁷ $C_{60}/\text{Bi}(0001)/\text{Si}(111)$,¹⁸ and $C_{60}/\text{Si}(111)1\times 1$ -Pb.¹⁹

Here, we present the STM observations of C_{60} adsorption onto the $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au surface and its In-induced modification, $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In). The characteristic feature of the first surface is a high density of the domain walls,²⁰ while the second surface is domain-wall-free.²¹ On both surfaces, the adsorbed C_{60} are arranged into the close-packed hexagonal arrays with a nearest-neighbor distance of ~ 10.0 Å. Fullerenes within arrays display a different STM contrast (apparent height). The arrangement of the bright and dim C_{60} in the molecular layer produces specific patterns that have been found to be associated with the structural features of the underlying substrate. For the $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au surface, the patterns reflect the domain-wall network, while for the $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In) surface, they replicate periodic occupation of the various C_{60} adsorption sites. In the multilayer C_{60} films, the bright-dim C_{60} pattern of the first layer is inherited in the upper layers (up to the fourth layer).

II. EXPERIMENTAL

Our experiments were performed with an Omicron STM operating in an ultrahigh vacuum ($\sim 7.0\times 10^{-11}$ Torr). Atomically clean $\text{Si}(111)7\times 7$ surfaces were prepared *in situ* by flashing to 1280 °C after the samples were first outgassed at 600 °C for several hours. Gold was deposited from an Au-wrapped tungsten filament, indium from a Ta crucible, and C_{60} fullerenes from a resistively heated Mo crucible. For STM

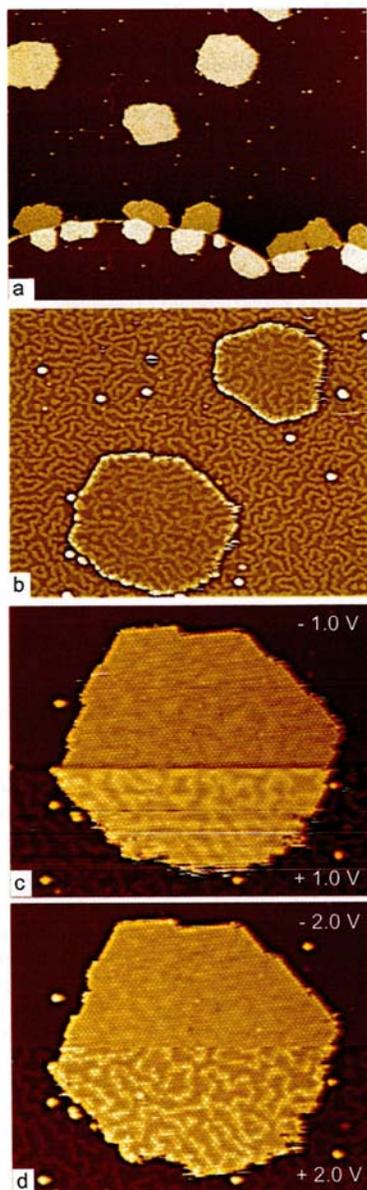


FIG. 1. (Color online) C_{60} arrays forming upon RT adsorption on the $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$: (a) Large-scale ($4000\times 3300\text{ \AA}^2$) empty-state (+1.5 V) STM image of the surface with 0.02 ML of C_{60} . (b) $1500\times 1150\text{ \AA}^2$ empty-state (+1.5 V) STM image after applying high-pass Fourier filtering for the better simultaneous visualization of both the substrate and C_{60} island surface structures. $900\times 700\text{ \AA}^2$ dual polarity (c) $\pm 1.0\text{ V}$ and (d) $\pm 2.0\text{ V}$ STM images of an C_{60} island.

observations, electrochemically etched tungsten tips cleaned by *in situ* heating were employed.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Present STM and low-energy electron diffraction (LEED) observations have revealed that C_{60} adsorbed on the $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ surface demonstrates a behavior similar to that on the metal surfaces. Namely, when deposited onto the surface at RT, the C_{60} molecules form two-dimensional compact islands with preferred nucleation at substrate step edges [Fig. 1(a)]. The C_{60} layer adopts a close-packed hexagonal structure, the periodicity of which coincides with the bulk fullerite nearest-neighbor distance of 10.0 \AA within the accuracy of the used LEED and fast Fourier transform (FFT) techniques. The basic translation vectors for most of the hexagonal C_{60} arrays are aligned along the principal crystallographic directions of the $\text{Si}(111)$ surface, i.e., $(10\bar{1})$. However, selected C_{60} arrays rotated by about $\pm 20^\circ$ are also present on the surface. Except for these two types, no other C_{60} arrays have been reliably detected in the numerous experiments.

A peculiar feature of the C_{60} arrays is the presence of bright and dim fullerenes arranged into specific patterns that resemble the domain-wall structure of an $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ substrate [Fig. 1(b)]. Much like a substrate, a C_{60} layer consists of the “domains” with C_{60} having similar STM contrast and a network of “domain walls” where C_{60} exhibits an apparently different contrast. In the empty-state STM images, C_{60} in the “domains” is dim and that in the “domain walls” is bright, while in the filled-state images the

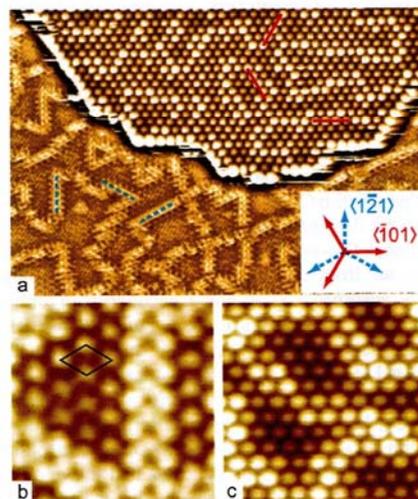


FIG. 2. (Color online) (a) 500×350 high-pass-filtered STM image illustrating orientations of the domain walls at the $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ surface and those of the bright lines at the C_{60} island. (b) and (c) show these features with a greater magnification: (b) $45\times 45\text{ \AA}^2$ STM image of the $\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ substrate with outlined $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ unit cell and (c) $100\times 100\text{ \AA}^2$ STM image of the C_{60} array. The domain walls at the $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ surface are aligned along the $(1\bar{2}1)$ directions (indicated by blue dashed bars), while the “domain walls” (bright C_{60} lines) at the C_{60} island are aligned along the $(10\bar{1})$ directions (indicated by red solid bars).

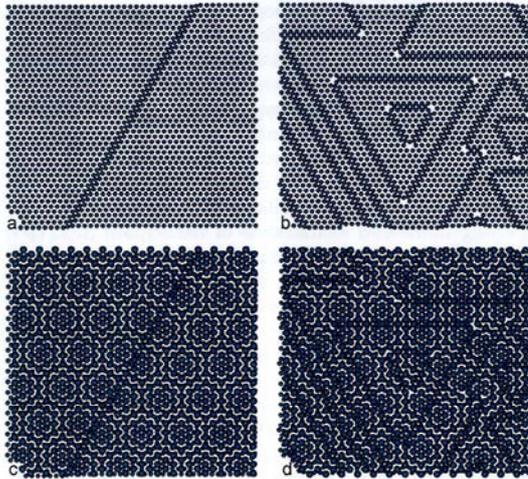


FIG. 3. (Color online) Model simulating appearance of the additional Moiré lines in an adsorbate layer residing atop a substrate with domain walls. (a) Substrate hexagonal array with a single domain wall. (b) Substrate hexagonal array with domain-wall network. (c) and (d) Adsorbate hexagonal array superposed onto the substrate arrays in (a) and (b), respectively.

dim-bright contrast is reversed and less significant [Figs. 1(c) and 1(d)]. Note that commensurate domains of the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$

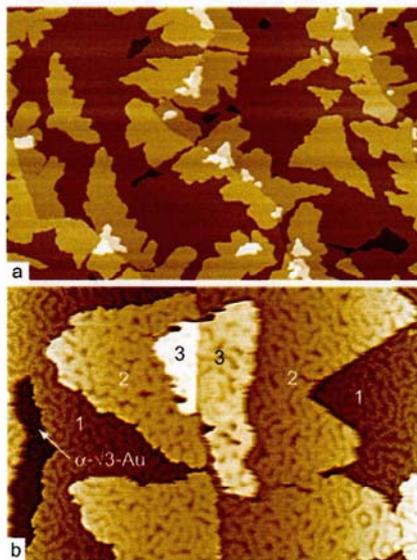


FIG. 4. (Color online) (a) $8000 \times 5300 \text{ \AA}^2$ and (b) $1680 \times 1100 \text{ \AA}^2$ STM images showing a multilayer C_{60} film grown on the $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ surface. The uncovered substrate surface is indicated as $\alpha\text{-}\sqrt{3}\text{-Au}$; first, second, and third C_{60} layers are indicated by 1, 2, and 3, respectively.

phase and domain walls at the $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ surface show the same bias-dependent STM appearance.^{20,21} Thus, one can conclude that it is plausible that the dim-bright contrast of fullerenes has an electronic origin, which is dictated by local electronic inhomogeneity at the underlying $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ substrate surface.

It should be noted, however, that the dim-bright C_{60} pattern does not simply reproduce the underlying domain-wall structure of the substrate (as if the molecular layer would act as a transparent media). Actually, in spite of the seeming similarity, the arrangement of “domain walls” in the C_{60} layer differs from the domain-wall network at the $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ surface. The principal difference is that the segments of the domain walls at $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ are always aligned along the $(1\bar{2}1)$ (i.e., $\sqrt{3}$) directions, while “domain walls” in the C_{60} layer are along the $(10\bar{1})$ directions (Fig. 2). Thus,

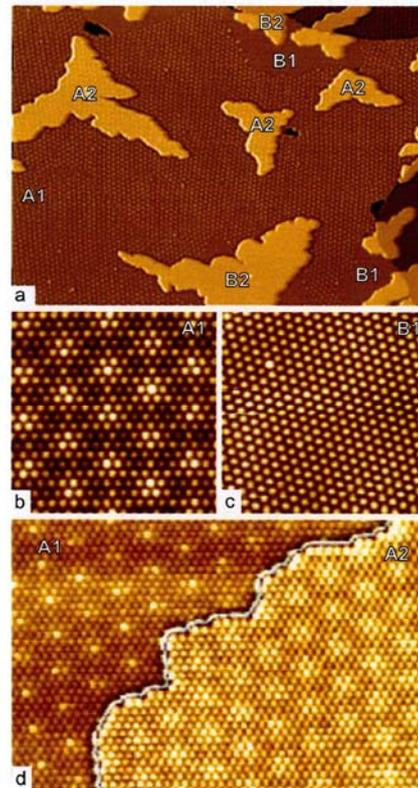


FIG. 5. (Color online) (a) Large-scale ($3500 \times 2500 \text{ \AA}^2$) STM image showing a two-layer C_{60} film grown at the $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au,In}$ surface at RT. The first-layer and second-layer $(10\bar{1})$ -aligned C_{60} arrays are labeled A1 and A2, respectively. The first-layer and second-layer 20° -rotated C_{60} arrays are labeled B1 and B2, respectively. (b) Close-up ($200 \times 200 \text{ \AA}^2$) STM image of a type-A1 C_{60} array. (c) Close-up ($200 \times 200 \text{ \AA}^2$) STM image of a type-B1 C_{60} array. (d) $500 \times 300 \text{ \AA}^2$ double-palette-processed STM image illustrating inheritance of the dim-bright C_{60} structure of the first C_{60} A1 layer in the second A2 layer.

the “domain walls” in the C_{60} layer are perpendicular to the domain walls on the $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ substrate. This observation can be understood with the help of simple model simulations shown in Fig. 3. The figure illustrates the result of superposing a perfect hexagonal adsorbate array onto a hexagonal array of a substrate containing a single domain wall [as in Figs. 3(a) and 3(c)] or a domain-wall network [as in Figs. 3(b) and 3(d)]. One can see that the presence of the substrate domain walls perturbs a regular Moiré pattern by developing additional Moiré lines. These lines are aligned perpendicular to the substrate domain walls, just as in the experiment.

With continuing C_{60} deposition, the next molecular layers overgrow above the first C_{60} layer, thus forming a fullerite film. As an example, Fig. 4(a) shows a surface with an almost completed C_{60} first layer on which the islands of the second layer develop along the substrate step edge. There are also relatively small islands of the third layer atop the second-layer islands. The close-up STM image in Fig. 4(b) of the surface with first-, second-, and third-layer islands clearly shows that the dim-bright C_{60} pattern of the first layer is inherited by the next layers, albeit with a gradual smearing. The pattern is still resolved, at least, up to the fourth molecular layer, indicating the range of the substrate effect on the electronic properties of a fullerite film. This observation could be qualitatively described in terms of Debye screening

length. That is, dim-bright bias-dependent STM contrast of C_{60} in the first layer indicates the difference in the charge states of the molecules, which depends on their adsorption sites. Taking into account a semiconducting nature of the fullerite, one could expect quite a sufficient screening length in it, which allows us to resolve at the thin-film surface smeared images of the charges localized in the first layer.

To examine C_{60} growth on a similar $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ surface that is free of domain walls, we prepared such a surface employing In-induced modification of the original $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ substrate.²¹ That is, ~ 0.5 ML of In was deposited onto the $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ at RT followed by a brief annealing at 600 °C, which results in the complete elimination of the domain walls while preserving the original $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$ conjugate-honeycomb trimer (CHCT) structure^{22–24} [see Fig. 6(c)]. At the resultant homogeneous surface ($h\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ hereafter), only ~ 0.15 ML of In is left in the form of a two-dimensional (2D) gas of mobile adatoms^{21,25} hopping between adsorption sites indicated in Fig. 6(c) by large blue circles. Taking into account that adsorption sites are separated by a barrier of only ~ 0.4 eV (Ref. 21), the hopping rate of In atoms at RT exceeds the scanning rate of STM. As a result, RT-STM images display the time-averaging honeycomb

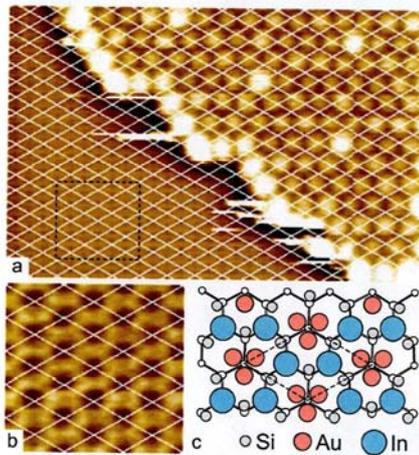


FIG. 6. (Color online) (a) STM image showing $180 \times 120 \text{ \AA}^2$ surface area with a boundary between the C_{60} array and the $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ substrate surface. Hexagonal network is superposed onto the image to tie locations of the bright C_{60} to the $h\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ lattice sites. (b) Enlarged image of the $34 \times 34 \text{ \AA}^2$ area within a square outlined in (a). One can see that adsorption sites of the bright C_{60} coincide with the hollow depressions in the honeycomb structure of the $h\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surface. (c) Structural model of the $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ surface, where the topmost Si atoms are shown by small gray circles, Au atoms by middle-sized pink circles, and adsorption sites visited by the mobile In atoms by large blue circles. These In atoms are responsible for STM protrusions forming honeycomb structure,²¹ hence bright C_{60} resides above Au trimers.

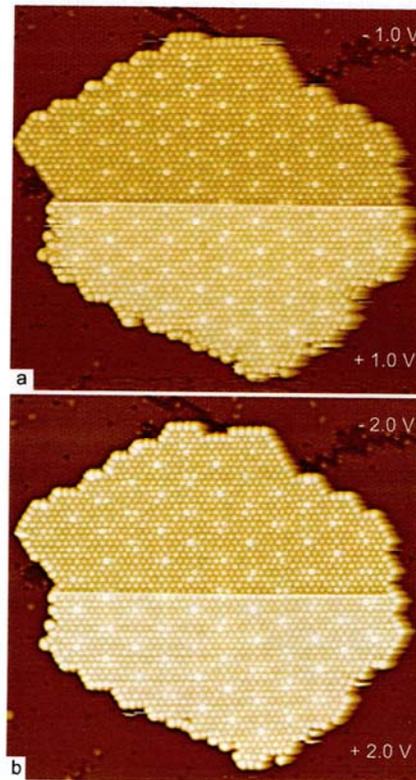


FIG. 7. (Color online) $550 \times 500 \text{ \AA}^2$ dual polarity (a) ± 1.0 V and (b) ± 2.0 V STM images of the C_{60} island grown on the $\text{Si}(111)\text{-}h\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ surface at RT.

pattern, in which all sites are seen as being occupied [see Fig. 6(b)].

C_{60} adsorption onto this surface also results in the formation of the close-packed hexagonal C_{60} arrays, most of which are aligned along the $\langle 10\bar{1} \rangle$ directions, with a few rotated by 20° (Fig. 5). A close inspection of these C_{60} arrays reveals a difference in their appearance: while in the 20° -rotated arrays all C_{60} have a similar STM contrast [Fig. 5(c)], the $\langle 10\bar{1} \rangle$ -aligned arrays display a specific dim-bright C_{60} pattern [Fig. 5(b)]. The pattern is of the Moiré type with bright C_{60} forming a nearly perfect 2D lattice.

A hexagonal grid drawn across the boundary between a C_{60} island and the surrounding $h\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surface allows us to elucidate adsorption sites of the bright C_{60} on the substrate (Fig. 6). One can clearly see that these sites correspond to the hollow depressions in the honeycomb structure of the $h\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surface. It has been demonstrated in Ref. 21 that STM protrusions in the STM images of $h\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ are due to In atoms visiting T_4 sites, hence hollow depressions are located above the Au trimers, as illustrated in the model in Fig. 6(c). Thus, the bright C_{60} are those residing atop the Au trimers. Their enhanced STM brightness corresponds plausibly to a greater height, taking into account that the contrast of the dim-bright C_{60} pattern is essentially independent of the bias voltage (Fig. 7). Note that the dim-bright C_{60} pattern is inherited in the next C_{60} layers with gradual smearing [Fig. 5(d)]. This behavior is very similar to that of C_{60} on the $\text{Si}(111)\text{-}\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au surface, although the STM contrast of bright and dim

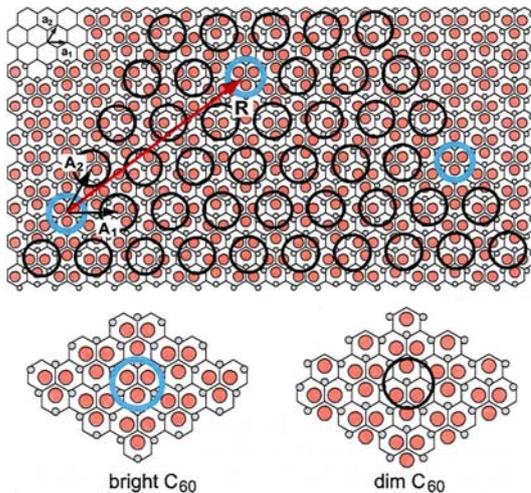


FIG. 8. (Color online) Schematic diagram showing a close-packed C_{60} array superposed onto the ideal $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au surface with a CHCT structure. Bright C_{60} [outlined by blue (gray) circles] are those located directly above the Au trimers. Basic translation vectors of the $\text{Si}(111)$ surface, \mathbf{a}_1 and \mathbf{a}_2 , and those of the C_{60} array, \mathbf{A}_1 and \mathbf{A}_2 , are indicated. The superlattice vector \mathbf{R} connecting two bright C_{60} can be expressed as $5\mathbf{a}_1 + 8\mathbf{a}_2$ or $2\mathbf{A}_1 + 3\mathbf{A}_2$. Note that the C_{60} array is rotated counterclockwise by 1° with respect to the substrate to ensure an ideal lattice matching.

C_{60} in these two cases may very well have a different origin (i.e., topographic and electronic, respectively).

Figure 8 represents a schematic diagram showing the matching of the C_{60} monolayer with the observed dim-bright C_{60} pattern to the underlying $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au surface structure. One can see that the translation vector of the C_{60} superlattice \mathbf{R} can be expressed as $\mathbf{R} = 2\mathbf{A}_1 + 3\mathbf{A}_2$ in units of

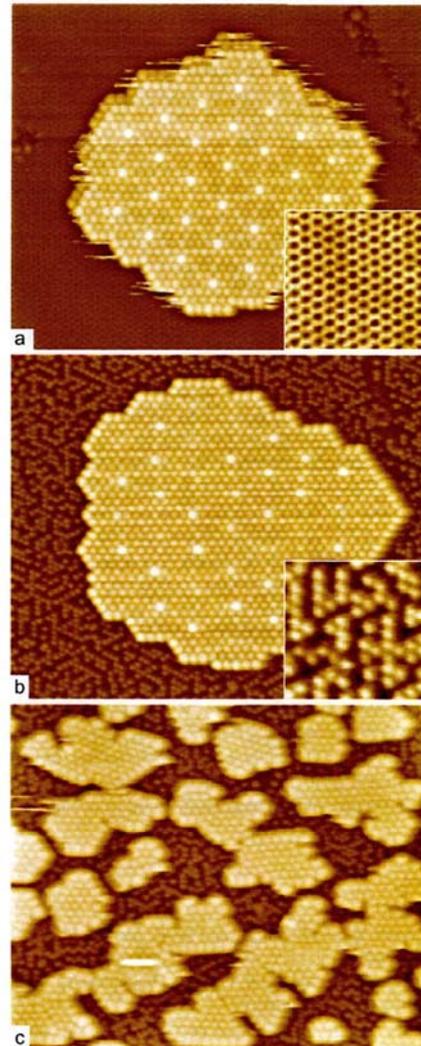


FIG. 9. (Color online) $470 \times 470 \text{ \AA}^2$ STM images illustrating the appearance of the C_{60} arrays on the $\text{Si}(111)\text{-}h\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ surface grown and observed under various temperature conditions. (a) A C_{60} island was grown and observed at RT. (b) A C_{60} island was grown at RT, but STM observations were conducted at 115 K. (c) C_{60} islands were grown and observed at 115 K. The insets show the surface structure of the $\text{Si}(111)\text{-}h\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-(Au,In)}$ surface at (a) RT and (b) 115 K.

the C_{60} lattice constant, $A = 10.0 \text{ \AA}$. The superlattice vector \mathbf{R} has a length of $\sqrt{19}A = 43.59 \text{ \AA}$. On the other hand, the same vector \mathbf{R} can be expressed in units of the Si(111) lattice constant, $a = 3.84 \text{ \AA}$ as $\mathbf{R} = 5\mathbf{a}_1 + 8\mathbf{a}_2$, and it has a length of $\sqrt{129}a = 43.61 \text{ \AA}$. This evaluation demonstrates that the superlattice of the dim-bright C_{60} pattern and Si(111) lattice is either truly commensurate or very close to being commensurate. It should be noted, however, that actually the rotation angles between \mathbf{R} and the basic translation vectors \mathbf{a}_1 and \mathbf{A}_1 are slightly different, being 36.587° for the $\sqrt{19}$ superlattice and 37.589° for the $\sqrt{129}$ superlattice. The accurate angle difference equals $1^\circ 0' 8''$. Thus, for ideal matching, the C_{60} array should be rotated by 1° with respect to the substrate, as illustrated in Fig. 8.

Recall that besides the CHCT Au/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ structure, ~ 0.15 ML of In adatom gas is present at the $h\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surface. While the CHCT Au/Si(111) structure apparently controls the formation of the characteristic dim-bright C_{60} pattern in the growing C_{60} monolayer, the role of the 2D gas of mobile In adatoms in this process remains unclear. To clarify this point, we have performed experiments with low-temperature (115 K) STM observations. They have included the LT observations of the C_{60} layers grown at RT, as well as those grown at LT. At LT, thermal motion of In adatoms becomes frozen, and the dynamic honeycomb-like STM appearance of the $h\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surface [Fig. 9(a)] changes to that of the random array of immobile In adatoms,²¹ as one can see in the LT-STM images at the surface in between C_{60} islands [Figs. 9(b) and 9(c)]. Upon cooling the RT-grown C_{60} arrays to LT, the regular dim-bright C_{60} pattern is preserved, albeit with a certain degree of distortion [Fig. 9(b)]. When C_{60} is deposited at LT [Fig. 9(c)], the C_{60} islands are smaller in size but their density is greater compared to the case of RT growth [Fig. 9(a)], due to a lower surface mobility of C_{60} . Another essential peculiarity of the LT growth is the absence of any dim-bright C_{60} pattern at the molecular islands [Fig. 9(c)]. An important note is that the In adatoms do remain under the growing C_{60} island, as the density of In adatoms at the uncovered surface, 0.15 ± 0.02 ML, does not change with the C_{60} layer growth. The above observations imply that the regular dim-bright C_{60} pattern is dictated by the CHCT Au/Si(111) structure, while In adatoms tend to occupy certain

hollow sites in between C_{60} , where they would not disturb C_{60} ordering within the molecular layer. At RT, In adatoms are believed to hop dynamically between these sites. Upon cooling to LT, some portion of the In adatoms could be frozen in the intermediate sites, causing a certain distortion in the dim-bright C_{60} pattern. In the case of the LT growth, a solid random array of immobile In adatoms eliminates the ordering effect of the CHCT Au/Si(111) structure, hence no regular dim-bright C_{60} pattern develops at the molecular layer.

IV. CONCLUSIONS

In conclusion, we have found that C_{60} adsorption onto the Au-induced Si(111) reconstructions, the Si(111)- $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au phase, and its In-induced modification, Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Au,In), results in developing modulated C_{60} monolayers with specific dim-bright C_{60} patterns in STM images. The origin of these patterns differs from that known for C_{60} monolayers on the Au single-crystalline surfaces, where the appearance of dim C_{60} is typically associated with the creation of a nanopit in the Au surface below the adsorbed C_{60} molecule. In contrast, the reconstructed Au/Si(111) surfaces remain intact upon C_{60} adsorption, and their atomic arrangements control the forming dim-bright C_{60} patterns. In the case of the Si(111)- $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au surface, the dim-bright C_{60} pattern replicates the domain-wall network of the substrate surface. On the homogeneous Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Au,In) surface, a Moiré pattern develops, reflecting periodic occupation of the regular adsorption sites on the surface, i.e., bright C_{60} residing atop Au trimers forms the Si(111)- $\sqrt{129} \times \sqrt{129}$ lattice. Structural and electronic properties of the first C_{60} monolayer are inherited in the next molecular layers: the smeared dim-bright C_{60} patterns remain resolvable even in the fourth C_{60} layer.

ACKNOWLEDGMENTS

Part of this work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grants No. 09-02-00094 and No. 09-02-98500) and the Russian Federal Agency for Science and Innovations (Grants No. P1420, No. 02.740.11.0111, and No. 4634.2010.2).

¹J. A. Gardener, G. A. D. Briggs, and M. R. Castell, *Phys. Rev. B* **80**, 235434 (2009).

²L. Tang, X. Zhang, Q. Guo, Y.-N. Wu, L.-L. Wang, and H.-P. Cheng, *Phys. Rev. B* **82**, 125414 (2010).

³X. Zhang, F. Yin, R. Palmer, and Q. Guo, *Surf. Sci.* **602**, 885 (2008).

⁴M. Hinterstein, X. Torrelles, R. Felici, J. Rius, M. Huang, S. Fabris, H. Fuess, and M. Pedio, *Phys. Rev. B* **77**, 153412 (2008).

⁵R. Felici, M. Pedio, F. Borgatti, S. Iannotta, M. Capozzi, G. Ciullo, and A. Stierle, *Nat. Mater.* **4**, 688 (2005).

⁶X. Torrelles, V. Langlais, M. DeSantis, H. C. N. Tolentino, and Y. Gauthier, *Phys. Rev. B* **81**, 041404 (2010).

⁷H. I. Li *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 056101 (2009).

⁸W. W. Pai *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 036103 (2010).

⁹P. J. Moriarty, *Surf. Sci. Rep.* **65**, 175 (2010).

¹⁰T. Nakayama, J. Onoe, K. Takeuchi, and M. Aono, *Phys. Rev. B* **59**, 12627 (1999).

¹¹K. Tsuchie, T. Nagao, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **60**, 11131 (1999).

¹²M. J. Butcher, J. W. Nolan, M. R. C. Hunt, P. H. Beton, L. Dunsch, P. Kuran, P. Geiorgi, and T. J. S. Dennis, *Phys. Rev. B* **64**, 195401 (2001).

¹³L. Wang *et al.*, *Surf. Sci.* **564**, 156 (2004).

¹⁴G. L. LeLay, M. Göthelid, V. Y. Aristov, A. Cricenti, M. C. Håkansson, C. Giammichele, P. Perfetti, J. Avila, and M. C. Asensio, *Surf. Sci.* **377/379**, 1061 (1997).

- ¹⁵V. G. Lifshits, A. A. Saranin, and A. V. Zotov, *Surface Phases on Silicon* (Wiley, Chichester, 1994).
- ¹⁶T. Stimpel, M. Schraufstetter, H. Baumgärtner, and I. Eisele, *Mater. Sci. Eng. B* **89**, 394 (2002).
- ¹⁷M. A. K. Zilani, H. Xu, Y. Y. Sun, X. S. Wang, and A. T. S. Wee, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 4554 (2007).
- ¹⁸J. T. Sadowski, R. Z. Bakhtizin, A. I. Oreshkin, T. Nishihara, A. Al Mahboob, Y. Fujikawa, K. Nakajima, and T. Sakurai, *Surf. Sci.* **601**, L136 (2007).
- ¹⁹S. H. Chang, I. S. Hwang, C. K. Fang, and T. T. Tsong, *Phys. Rev. B* **77**, 155421 (2008).
- ²⁰T. Nagao, S. Hasegawa, K. Tsuchie, S. Ino, C. Voges, G. Klos, H. Pfnür, and M. Henzler, *Phys. Rev. B* **57**, 10100 (1998).
- ²¹D. V. Gruznev, I. N. Filippov, D. A. Olyanich, D. N. Chubenko, I. A. Kuyanov, A. A. Saranin, A. V. Zotov, and V. G. Lifshits, *Phys. Rev. B* **73**, 115335 (2006).
- ²²Y. G. Ding, C. T. Chan, and K. M. Ho, *Surf. Sci.* **275**, L691 (1992).
- ²³I. H. Hong, D. K. Liao, Y. C. Chou, C. M. Wei, and S. Y. Tong, *Phys. Rev. B* **54**, 4762 (1996).
- ²⁴J. Y. Lee and M. H. Kang, *J. Korean Phys. Soc.* **55**, 2460 (2009).
- ²⁵J. K. Kim, K. S. Kim, J. L. McChesney, E. Rotenberg, H. N. Hwang, C. C. Hwang, and H. W. Yeom, *Phys. Rev. B* **80**, 075312 (2009).