

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
АЕРОКОСМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ЗАГАЛЬНОЇ ТА ПРИКЛАДНОЇ ФІЗИКИ

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач випускової кафедри

_____ А.П. Поліщук

“ _____ ” _____ 2020 р.

ДИПЛОМНА РОБОТА

(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)

**ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР
ЗА СПЕЦІАЛЬНІСТЮ 105 "ПРИКЛАДНА ФІЗИКА ТА НАНОМАТЕРІАЛИ"**

Тема: « Моношари s- та d- металів »

Виконавець: студент групи ПФ-219М, Александров Євгеній Геннадійович

Керівник: д.ф- м.н., професор Карбівський В.Л

Нормоконтролер: _____ Бородій Ірина Олексіївна

Київ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет: Аерокосмічний

Кафедра: загальної та прикладної фізики

Спеціальність 105 "Прикладна фізика та наноматеріали"

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Поліщук А.П

« ___ » _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання дипломної роботи

Александрова Євгенія Геннадійовича

1. Тема роботи «**Моношари s- та d- металів**» затверджена наказом ректора від «25.09.2020» №1166/ст.
2. Термін виконання роботи з «01» вересня 2020р. по «18» грудня 2020р.
3. Вихідні данні до роботи: наявність золота, міді та срібла, InSe та GaSe та Si, скануючий тунельний мікроскоп. Класичні схеми росту плівки.
4. Зміст пояснювальної записки: 1) Експериментальні методи дослідження поверхневих наноструктур на напівпровідникових поверхнях 2) Наноструктури Cu, Ag та Au на монокристалічних поверхнях.
5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстрованого) матеріалу: Знімки скануючого тунельного мікроскопу для кожного з отриманих зразків. Профілі поверхні отриманих наноструктур

6. Календарний план-графік

| № з/п | Завдання | Термін виконання | Підпис керівника |
|-------|---|------------------|------------------|
| 1 | Огляд літератури за темою термічного нанесення металів на структуру кремнію | | |
| 2 | Ознайомлення з методом скануючої тунельної мікроскопії | | |
| 3 | Підготовка до експерименту (протравлення голок, відпал пластини) | | |
| 4 | Напилення металу на напівпровідникову підкладку | | |
| 5 | Дослідження отриманих структур методами скануючої тунельної мікроскопії | | |
| 6 | Проаналізувати отримані дані, зробити висновки | | |
| 7 | Оформити результати досліджень | | |
| 8 | Оформити дипломну роботу | | |

7. Консультація з окремого розділу:

| Назва розділу | Консультант (посада, П.І.Б.) | Дата, підпис | |
|---------------|------------------------------|----------------|------------------|
| | | Завдання видав | Завдання прийняв |
| | | | |

8. Дата видачі завдання: «»2020 р.

Керівник дипломної роботи: _____

Завдання прийняв до виконання: _____

Карбівський В.Л.

Александров Е.Г.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «**Моношари s- та d- металів**»:

Об'єкт дослідження: нуль-, дво- та тривимірні наноструктури на основі металів та металоксидів .

Предмет дослідження: електронна будова, механізми формування наноструктур металів при термічному нанесенні на монокристалічні поверхні напівпровідників

Мета роботи : дослідити зміни особливостей формування наноструктур благородних металів при варіюванні параметрами нанесення; визначити відмінності характеру формування наноструктур в залежності від типу металу.

Методи дослідження : Сканувальна тунельна спектроскопія (СТС).

Основні конструктивні, технологічні та інші характеристики і показники: дослідження нанорельєфа поверхонь проводилися на тунельному мікроскопі JSPM-4610 (JEOL, Японія). Робочий вакуум в процесі експерименту був не гірше 10-8 Па. Всі дослідження на тунельному мікроскопі проводились в режимі постійного струму.

Отримані результати та їх новизна: досліджено механізм формування нанорельєфу міді і золота на ван-дер-ваальсових поверхнях напівпровідникових монокристалів.

Значущість виконаної роботи та висновки: Результати роботи дозволяють значно розширити області застосування моношарових структур металів.

Експериментально та теоретично досліджено механізм формування наноструктур благородних металів, нікелю та індію на поверхнях монокристалу кремнію Si (111) та Si (110) при багатостадійному термічному нанесенні. Вперше отримані самовпорядковані гексагонально-пірамідальні наноструктури міді та золота, бічна поверхня яких сформована моношаровими сходинками росту піраміди, кожна з яких має протяжність ~ 3 нм відносно початку росту попередньої площини

| | |
|---|-----------|
| Вступ..... | 6 |
| РОЗДІЛ 1. НАНОСТРУКТУРИ Cu, Ag, Au, Ni НА МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОВЕРХНЯХ КРЕМНІЮ ПРИ ЇХ ТЕРМІЧНОМУ НАНЕСЕННІ | 9 |
| 1.1 Упорядковані наноструктури благородних металів на поверхнях Si (111) та Si (110) при їх термічному нанесенні..... | 12 |
| 1.1.1 Наноструктури золота | 12 |
| 1.1.2 Моно– та багат шарові наноструктури срібла на монокристалічних поверхнях кремнію | 27 |
| 1.2 Наноструктури міді на поверхнях монокристалу кремнію при її термічному нанесенні | 37 |
| 1.3 Синтез та властивості моно– та багат шарових плівок Ni при їх термічному отриманні | 39 |
| 1.4 Наноструктури індію на монокристалічній поверхні Si (111) і Si (110)..... | 47 |
| 1.5 Тунельна спектроскопія наноструктур металів..... | 51 |
| РОЗДІЛ 2. НАНОСТРУКТУРИ Cu та Au НА МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОВЕРХНЯХ InSe та GaSe ПРИ ЇХ ТЕРМІЧНОМУ НАНЕСЕННІ | 54 |
| 2.1 Зондова мікроскопія та спектроскопія площини (0001) InSe..... | 54 |
| 2.2 Наноструктури золота на поверхні монокристалу InSe, отримані методом термічного нанесення | 58 |
| 2.3 Наноструктури золота на поверхні монокристалу GaSe, отримані методом термічного нанесення | 60 |
| 2.4 Нанорельєф міді на поверхні монокристала InSe (0001) після термічного нанесення | 62 |
| ВИСНОВКИ | 65 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ . Ошибка! Закладка не определена. | |

В С Т У П

Актуальність теми. Якісний прорив наукового пізнання за останні десятиріччя полягає у зміні мікрооб'єкта дослідження з атома, молекули - природного походження на кластер, фулерен, надгратку, квантову точку і т.д. штучно створених, що надає більш широкі передумови науково-обґрунтованого пошуку та проектування матеріалів з комплексом заданих властивостей. Таким чином відбулося становлення нової парадигми наукового пізнання знизу - вгору і, як наслідок, народження нового напрямку - нанонауки. Відкриття в 1985 році молекулярної форми вуглецю - фулеренів дозволило розширити коло нових матеріалів з незвичайними фізико-хімічними властивостями. У 1991 році науковий світ дізнався про можливість синтезу вуглецевих нанотрубок, що володіють незвичайними електричними і механічними властивостями. На сьогодні зроблено значний прорив у вивченні наноматеріалів з розмірами близькими до 1.0 нм. Мініатюризація сучасних електронних пристроїв призвела до створення одноелектронних транзисторів. Матеріали, які використовуються для створення таких приладів, є кластери з розміром до 1.0 нм або двовимірний газ електронів в металевих системах.

Розгляд фізичних структурних моделей 0D-, 2D та 3D-структур металів в теорії конденсованих середовищ часто дозволяє сформулювати ряд загальних і точних результатів, правильність яких в свою чергу може бути експериментально обґрунтована при дослідженні реально синтезованих 0D-, 2D та 3D-структур металів. При цьому в термінах структурної самоподібності, інваріантність для таких структур досягається шляхом множинного набору таких випадків, при яких реалізується реальна картина експерименту. Становлення методології вивчення властивостей і синтезу наноструктурованих і 2D-структур металів привело до значного прогресу в цій неозорій області.

Об'єкти дослідження – нуль-, дво- та тривимірні наноструктури металів.

Предмет дослідження – електронна будова, механізми формування наноструктур металів при термічному нанесенні на монокристалічні поверхні

напівпровідників, наношорсткість моношарових структур металів, критична товщина плівки, релаксаційні процеси на поверхні аморфних металевих сплавів.

Методи дослідження. Основними методами дослідження, що використовувалися у дипломній роботі були високовакуумна сканувальна тунельна мікроскопія з атомною роздільною здатністю (СТМ), сканувальна тунельна спектроскопія (СТС).

Мета і задачі дослідження. Актуальність теми дипломної роботи обумовлює мету та завдання досліджень. Основна мета даної роботи полягала у виявленні особливостей і встановленні закономірностей електронно-енергетичної та атомної будови в залежності від складу, розмірності і топології ключових структурних елементів різновимірних наноструктур. Встановленні механізмів росту моношарових (МШ) структур металів.

На основі цього вирішувалися наступні основні наукові задачі:

- розробка технології нанесення моно- та багатошарових наноструктур Cu, Ag, Au, Ni та In на атомно-гладкі напівпровідникові поверхні монокристалів при термічному нанесенні у надвисокому вакуумі та без охолодження зразка;

- дослідження впливу термічної обробки у вакуумі на морфологію поверхонь металевих плівок;

- характеристика отриманих плівок за допомогою методів мікроскопії і спектроскопії та встановлення нанотрибологічних параметрів досліджуваних наноструктур;

- встановлення механізмів формування наноструктур благородних металів в залежності від термодинамічних параметрів нанесення та пошук кореляції між характеристиками нанорельєфів поверхонь, зокрема, субшорсткістю, умовами отримання та термічної обробки;

- надання рекомендацій щодо можливого практичного застосування отриманих наноструктур.

Наукова новизна одержаних результатів. Усі вище перераховані задачі є оригінальними науковими проблемами, що були вперше сформульовані і вирішені у тому вигляді, що приводиться в дипломній роботі. У поєднанні різних

експериментальних методів і квантовомеханічних розрахунків проведено систематичне дослідження електронної, атомної будови і властивостей широкого ряду об'єктів і вперше отримані наступні основні наукові результати:

Практичне значення одержаних результатів. Результати роботи дозволяють значно розширити області застосування моношарових структур металів. Оцінена застосовність різних методик в рамках теорії функціонала густини для кількісного і якісного опису електронної структури і властивостей металевих 2D-систем.

Результати роботи складають необхідну основу в удосконаленні і розробці методів цілеспрямованого синтезу нових матеріалів на основі 2D структур металів. Запропоновано методику довгострокового збереження монокристалічних поверхонь за нормальних умов.

Особистий внесок автора.

Випускник брав участь у проведенні основних частин експериментальних робіт виконаних спільно зі співробітниками, аспірантами Інституту металофізики ім.Г.В.Курдюмова НАН України

РОЗДІЛ 1. НАНОСТРУКТУРИ Cu, Ag, Au, Ni НА МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОВЕРХНЯХ КРЕМНІЮ ПРИ ЇХ ТЕРМІЧНОМУ НАНЕСЕННІ

За останні роки було досягнуто значного прогресу в фундаментальних дослідженнях і технологічних розробках створення двовимірних металевих конструкцій. Сьогодні значення таких матеріалів вплинуло на багато галузей, особливо в електроніці, науці про поверхню, дослідженні космосу, біології, наномедицині та інших галузях. Актуальність наукових досліджень зумовлена розширенням практичного застосування наноматеріалів

. За умови вирішення ряду наукових і технічних проблем зі створенню 2D-структур металів з необхідними параметрами і виготовлення необхідних елементів і конструкцій, їх використання в науці і практиці обіцяє революційні зміни. Матеріали на їх основі можуть знайти застосування в обчислювальній техніці, при створенні квантових генераторів, в космічних дослідженнях, в області оптичних комунікацій, в енергетиці тощо. Специфіка хімічних зв'язків і похідні від них особливості структурного стану наноструктурованих і 2D-структур металів обумовлюють унікальну сукупність їх фізичних властивостей, в ряді випадків не мають відомих аналогів. Все це робить наноструктуровані і 2D-структури металів цікавими об'єктами в фізиці і хімії твердого тіла і викликає до них великий теоретичний і практичний інтерес.

Розгляд фізичних структурних моделей наноструктурованих і 2D-структур металів в теорії конденсованих середовищ часто дозволяє сформулювати ряд загальних і точних результатів, вірність яких в свою чергу може бути експериментально обґрунтована при дослідженні реально синтезованих наноструктурованих і 2D-структур металів. При цьому в термінах структурної самоподібності, інваріантність для таких структур досягається шляхом множинного набору таких випадків, при яких реалізується реальна картина експерименту. Становлення методології вивчення властивостей і синтезу наноструктурованих і 2D-структур металів привело до значного прогресу в цій незорій області. Наноструктуровані і 2D-структури металів представляються

складними об'єктами, умови формування, стабільність, фізичні і хімічні властивості яких визначаються не тільки атомним остовом і типом упорядкування, але і наявністю різного роду недосконалостей: домішкових центрів, поверхневих станів та ін. Тому, методи, що претендують на адекватний суворий опис реального матеріалу, повинні враховувати все різноманіття чинників, що впливають на набуття властивостей. У цьому сенсі, фізичні методи дослідження є одними з найважливіших інструментів вивчення структури речовини. Створення нових матеріалів із заданими властивостями неможливо без широкого використання нових фізичних методів дослідження речовин і методів квантовомеханічного моделювання їх електронної структури. Арсенал сучасних фізичних методів настільки великий, а застосування їх настільки різноманітно, що потрібен систематичний розгляд поряд з теоретичними засадами і вдосконаленням технічного здійснення повноважень їх практичного використання.

Наноструктури благородних металів використовуються у багатьох споживчих технологіях, які експлуатують їх фізичні властивості, зокрема, оптичні, електропровідні, антибактеріальні та інші. [16-19]. Так, використання наночастинок срібла ефективно застосовується при конструюванні елементів оптичних приладів, що поглинають світло [6].

Однією з головних проблем які вирішуються фізичними методами є ідентифікація і встановлення будови речовин. Інформація про речовину залежить від способу впливу на нього в процесі експерименту в результаті чого система переходить в деякий збуджений стан, подальший розпад якого забезпечує появу за межами системи фотонів, електронів і молекулярних іонів. Реєстрація спеціальною апаратурою продуктів розсіювання дає різного роду спектри, що вивчаються. Визначення змін випромінювання після взаємодії з речовиною, що володіє сукупністю фізичних властивостей - пряме завдання, однак більш важливим є рішення оберненої задачі - визначення фізичних властивостей і параметрів на основі зазначених змін. Інтеграція різних методів дослідження збільшує їх можливості у визначенні фізичних параметрів і здійсненні

діагностики. Накопичення різнорідних даних дозволяє виявляти закономірності і встановлювати кореляції між різними характеристиками. Дані кожного методу є унікальними, але не дивлячись на досягнуту розробленість ряду методів, процес розвитку, поглиблення і розширення застосувань практично всіх методів триває. Однією з найважливіших проблем залишається оптимальний вибір методу або групи методів з урахуванням їх можливостей. Незалежно від практичної доступності того чи іншого методу постійну цінність представляють принципові можливості методів, їх освоєння має сприяти більш глибокому розумінню та ефективному вирішенню назріваючих проблем. В останні десятиліття для вивчення локальних атомних та електронних структур з'явилися нові зондові методи - зондова тунельна мікроскопія та спектроскопія .

. Використання комплексного підходу при дослідженні задає ієрархічне розуміння ракурсів уявлення про досліджувану систему та в дослідженнях може вивести на композиції складів з цікавими властивостями, однак метою препаративного пошуку і основою синтезу сполук із заданими складом, просторовою організацією та екстремальними для них властивостями може стати тільки досягнення і оволодіння механізмом ініційованих перетворень. Направлений синтез нових матеріалів можливий лише за умови глибокого і всебічного дослідження наявних у розпорядженні дослідників сполук, а також емпірично передбачених і синтезованих під час пошуку.

Різноманітні властивості 2D-структур металів як відомо значною мірою визначаються їх електронною будовою, внаслідок чого встановлення закономірностей формування електронної структури вперше синтезованих сполук є найважливішим етапом в розробці методик отримання нових матеріалів аналогів із заданими характеристиками. Зважаючи на важливість означеної проблеми в даний час мабуть важко вказати на ті методи, які не використовувалися б при дослідженні невпорядкованих сполук і серед них спектральні методи є одними з найбільш ефективних у вивченні електронних властивостей речовин.

На сьогодні, незважаючи на досить велику кількість робіт, теорія електронної будови неупорядкованих сполук все ще далека від свого завершення, присвячених дослідженню ряду конкретних речовин згаданого типу. Ця обставина пов'язана насамперед з відсутністю переконливих систематизованих даних про характер міжатомних взаємодій, зарядових і спінових станах атомів, енергетичному розподілі валентних електронів різних симетрій і в першу чергу відсутністю настільки універсального підходу як теорема Блоха для речовин з дальнім порядком.

Питанням локалізації електронних станів, електронно-енергетичної будови валентних смуг, взаємозв'язку атомної та електронної будови, а також функціональними властивостями 0-, 2D та 3D-структур присвячений цей розділ.

1.1 Упорядковані наноструктури благородних металів на поверхнях Si (111) та Si (110) при їх термічному нанесенні

1.1.1 Наноструктури золота

Нанесення золота на підготовлені атомарно чисті поверхні кремнію (111) та (110) (рис. 1.1) проводилось методом термічного запорошення. Час нанесення складав від декількох до десятків секунд. Нанесення металу на монокристалічну поверхню проходило без підігріву чи охолодження зразка. Дослідження отриманих наноструктур проводились за трьома схемами - при нагріванні, кімнатній температурі та температурі рідкого азоту. Всі зображення на тунельному мікроскопі JSPM-4500 проводились у режимі постійного струму.

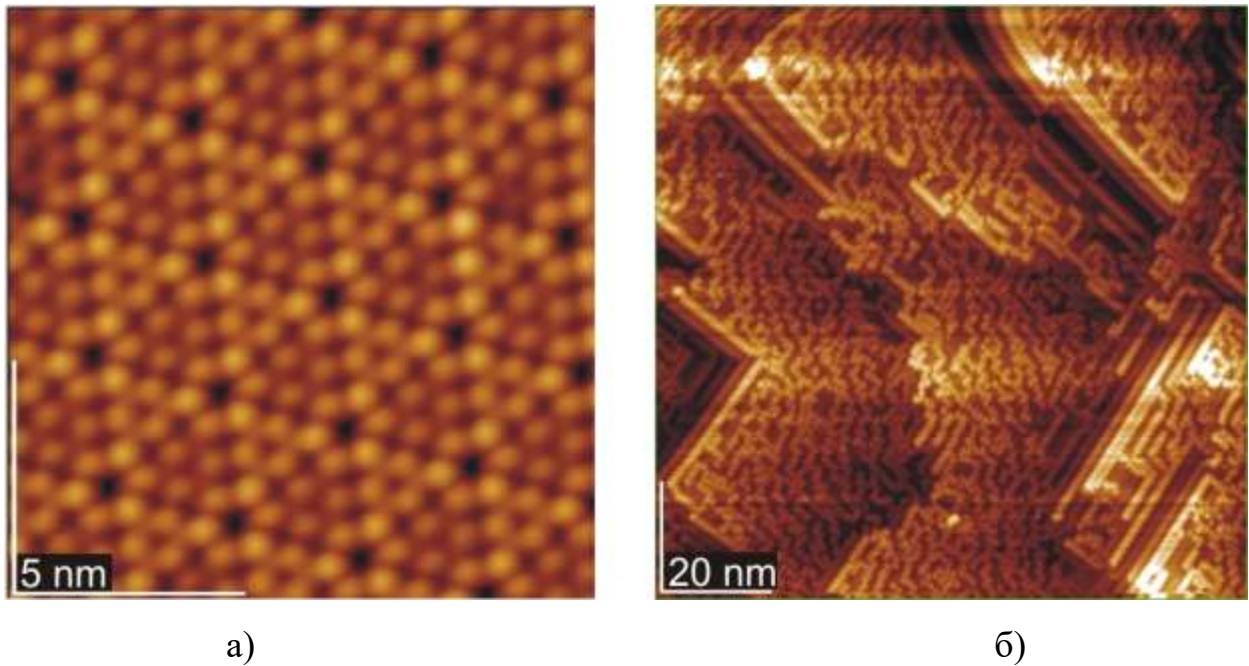


Рис. 1.1. СТМ зображення поверхонь монокристалу кремнію: а) Si (111); б) Si (110).

Варіюванням параметрами нанесення, а саме, часом заповнення, відстанню від кювети до зразка, тиском у камері, температурою розплаву у кюветі можна отримувати різноманітні наноструктури благородних металів, які наведено на рис. 1.2 [7]. Можна отримати гексагональне упорядкування кластерів із мономодальним розподілом за розміром ~ 4.0 нм та стороною шестикутника ~ 5.0 нм (рис. 1.2, а). Форма таких кластерів близька до сферичної, а геометрія самого впорядкування близька до геометрії монокристалічної поверхні Si (111) 7×7 (рис. 1.1). На (рис. 1.2, б) наведено впорядкування кластерів приблизно таких же розмірів та дещо зміненою формою до овальної у вигляді ланцюжків. При деяких технологічних умовах ми отримували листоподібні наноструктури золота (рис. 1.2, і, рис. 1.3). Спостережувана картина утворення та росту таких структур носить фрактальний характер. При цьому значна частина поверхні продемонструвала кластерний консерватизм. Деталі нерівностей поверхні наведені на рис.1.2.

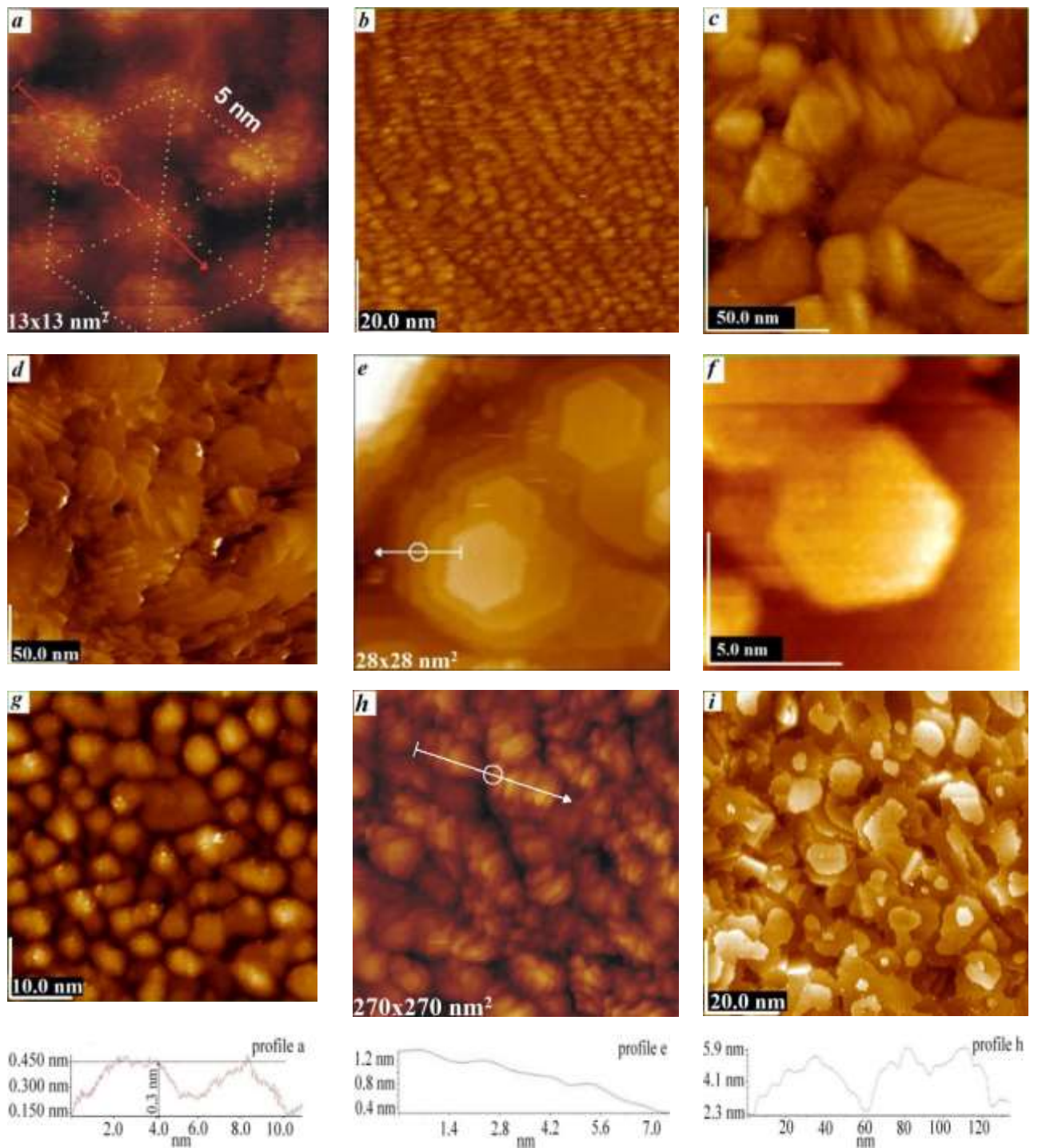


Рис. 1.2. Наноструктури золота на поверхні Si (111) (a-i).

Тривалі проміжки часу нанесення (близько 1 хвилини) призводили до росту голкоподібних кристалів (рис. 1.2, d). Середній розмір у довжину таких голкоподібних кристалів складав ~ 20.0 нм, а діаметр ~ 7.0 нм. Спостерігалось

незначне упорядкування (текстурування) нанокристалів за обраним напрямком. Розміри кристалів вказували на наявність значної частини поверхневих атомів – близько 18 %. Нерівності поверхні при оцінці перепаду висот складали не більше 3.0 нм, що характерно для росту нанокристалів.

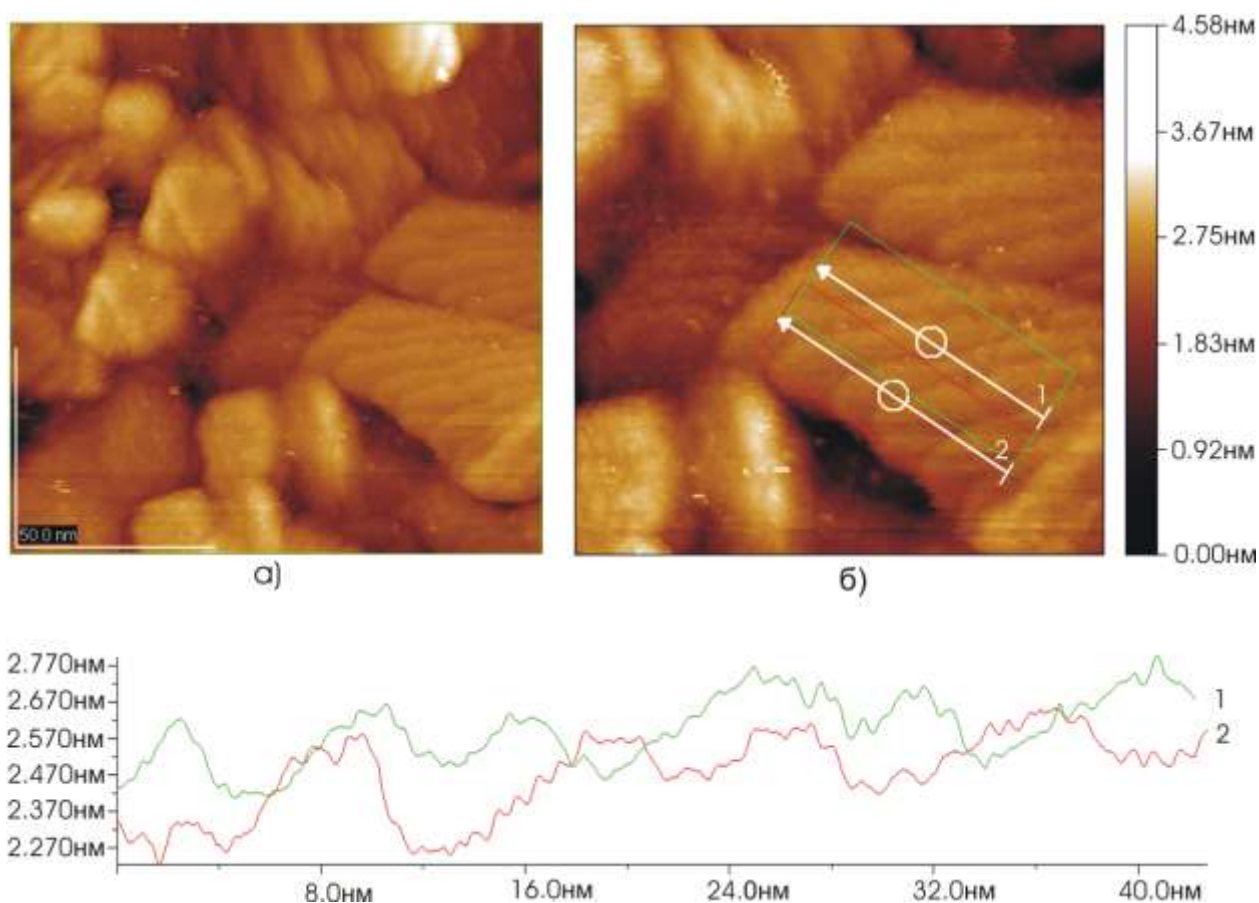


Рис. 1.3. СТМ зображення поверхні золота: а) $133 \times 133 \text{ nm}^2$; б) $83 \times 83 \text{ nm}^2$.

Одним із цікавих результатів стало стійке отримання гексагонально-пірамідальних структур (рис. 1.2, е). Гексагонально-пірамідальні утворення по усій площині зразка мали різну висоту та площу верхньої площини, що пояснюється нерівномірним потоком сорбційних частинок на поверхню кристалу. Однак, доволі часто спостерігалось співпадіння їх висот (як, наприклад, наведено на рисунку). Бічна грань піраміди формується за фрактальним

принципом, що характерно для випадку утворення наноструктур в умовах далеких від рівноважних.

Для більш детального аналізу гексагонально-пірамідальних наноутворень розглянемо виділені області на рис 1.4а. Область А (рис.1.4) містить інформацію про один з таких утворень і її візуалізація наведена на рис. 3.5а, де видно, що піраміда має висоту ~ 0.6 нм і складається з 8 сходинок. Отже середня висота сходинки зростання становить близько 0.07 нм, що відповідає товщині одного атомного шару. У той же час бічна грань піраміди має протяжність близько 25 нм. Отже, візуалізація зазначених ділянок наводиться з різним масштабом по X, Y і Z (рис. 1.5а, 1.5б, 1.5в).

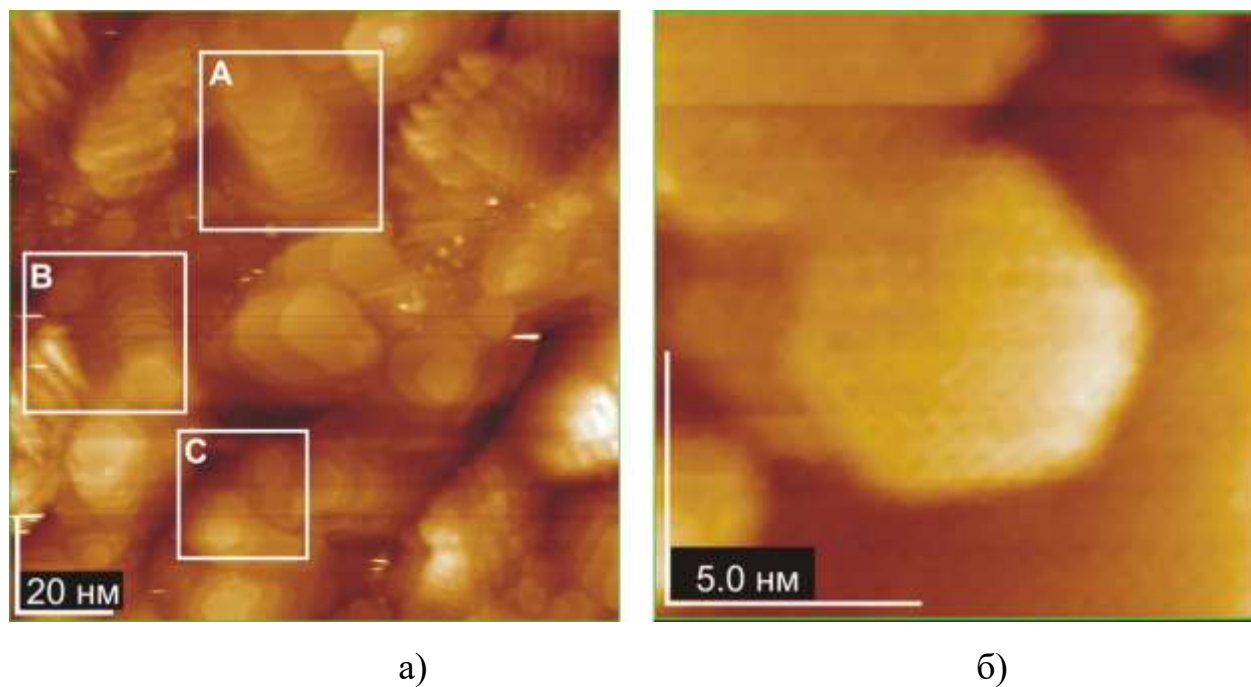


Рис. 1.4. СТМ зображення поверхні золота, нанесеного на монокристал кремнію: а) Si(111); б) Si(110).

Правильна шестикутна форма спостерігалася для всіх пластин. На вершині гексагонально-пірамідального утворення розташована горизонтальна тераса. Характерною особливістю якої є збереження однакової орієнтації шестикутних

пластин в межах однієї упаковки – відповідні сторони пластин зберігають паралельність. При цьому вершини шестикутників утворюють ребро піраміди.

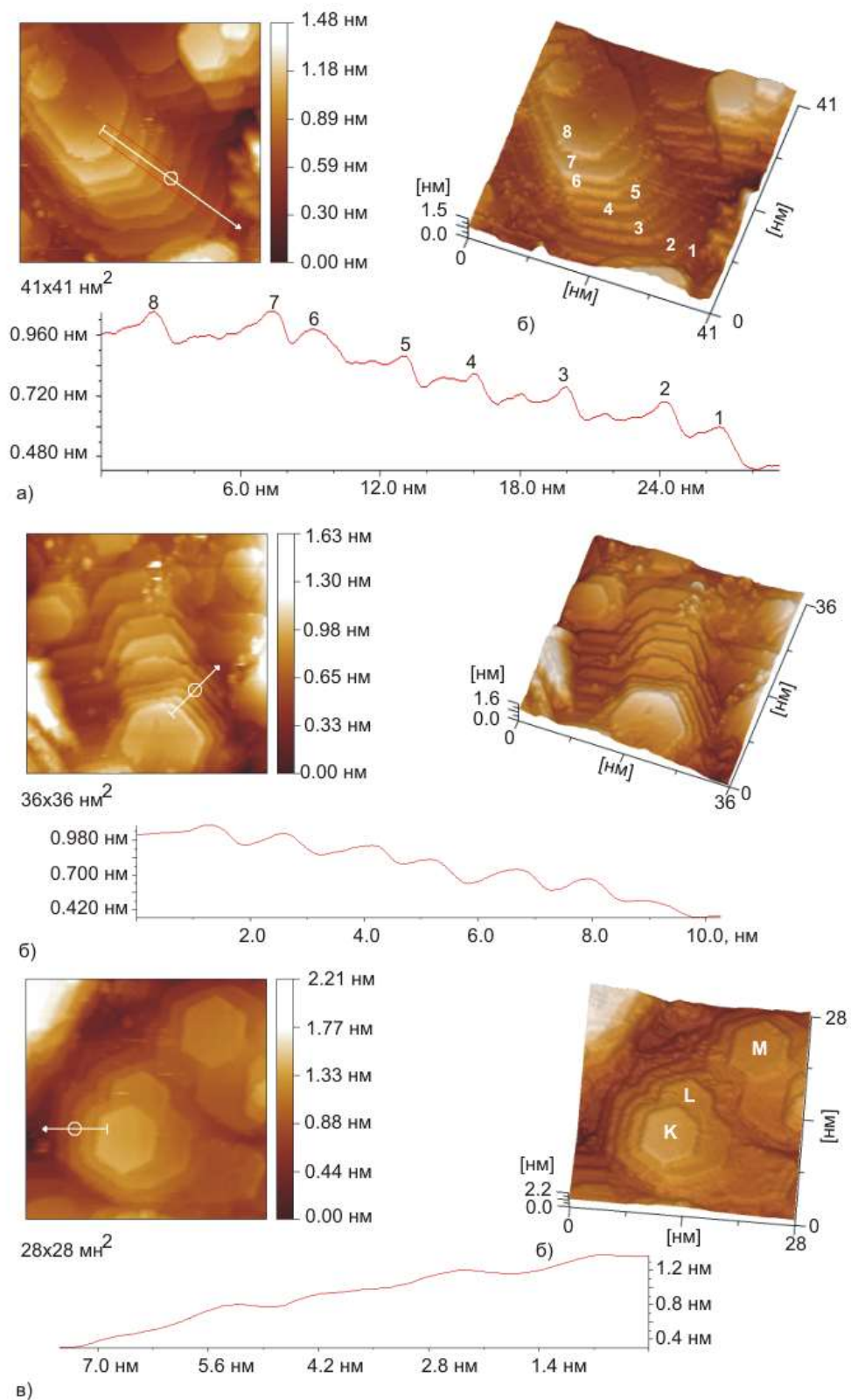


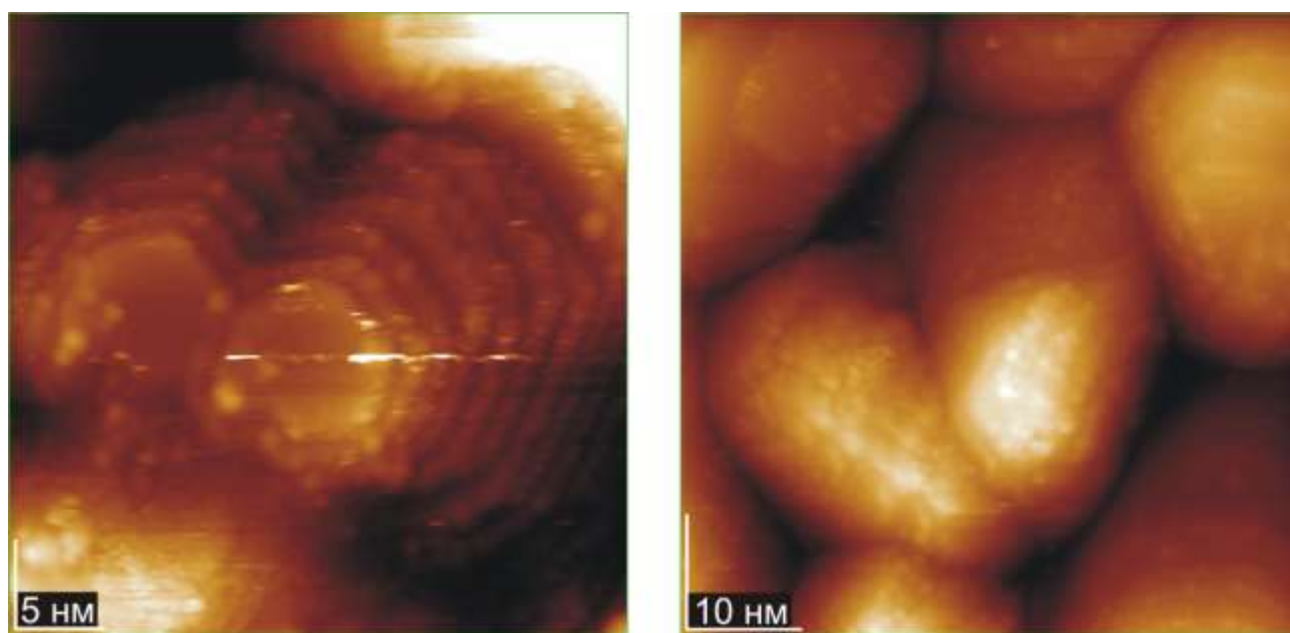
Рис. 1.5. СТМ знімок поверхні, просторова візуалізація і профіль поверхні фрагментів А, Б, С, виділених на рис. 1.4 а) область А, б) область Б, в) область С.

Форма профілю бічної грані піраміди відображає розподіл щільності електронних станів на краю всіх моно шарів золота (рис. 1.5а). За рахунок крайових ефектів на краю шестикутників атоми знаходяться в більш високому енергетичному стані ніж внутрішні атоми площині, що демонструє профіль - рис. 1.5 (б). Початок кожної атомної площини, як видно з рисунка, характеризується незначним топологічним максимумом, який відображає збільшення щільності електронних станів в передкрайовій області. Просування всередину площини супроводжується зменшенням висоти спостережуваного піку до певного значення, з якого починається ріст наступної сходинки. Найбільш характерна відстань від початку площини склала близько 3 нм. Отже зростання наступної площини починається не з краю, а з деякої відстані від краю, що і визначає пірамідальну форму утворень. Зростання кристалів золота при цьому відбувається тільки в площині ХУ, в той час як с напрямок залишається блокованим.

Як уже зазначалося, в деяких випадках, шестикутні структури напиляного золота мали однакові розміри і чітку впорядкованість на поверхні монокристала кремнію (відповідні сторони всіх трьох фігур паралельні між собою) - області К, L і М рис. 1.5в. Впорядкування і форма утворень, виходячи з усього, пояснюється впливом підкладки (рис. 1.1а), яка задає пріоритетні напрямки росту структури і має подібні геометричні мотиви.

На рис. 1.6а приведена гексагонально-пірамідальна область поверхні, на якій крім пірамідальних утворень, спостерігаються кластери золота із середнім розміром до 1.0 нм. Відомо, що наночастинки золота мають переважно негативний заряд. Можливо, що зарядові флуктуації на краях моноатомних площин приводить до Кулонівського осадження в цих точках. Таким чином енергетично вигідна локалізація кластерів на краях площин. Можна припустити, що формування кластерів золота на краях та верхній площині піраміди з характерним розміром до 1.5 нм може відбуватися за рахунок двох процесів: по-перше за рахунок надлишку атомів золота на краю росту моношару, і по-друге

при розігріві навіски золота відбувається утворення нанокластерів золота при випаровуванні.



а)

б)

Рис. 1.6. а) Нанокластери золота на поверхні Si (111), б) Області кластерної організації наноструктур золота на поверхні Si (111).

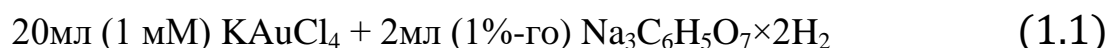
Іноді на топологічному зображенні поверхні нанесень золота формуються області наведені на рис. 1.6б, які характеризуються наночастинками з розміром близько 10 нм без видимої кристалічної організації. На деяких частинках у верхній частині спостерігаються області початкового етапу зародження кристалічних площин.

Процес утворення просторових структур золота на монокристалічній площині Si (110), як видно з рис. 1.4 б, має ті ж риси, які характерні для площини (111), хоча спостерігаються деякі особливості. Як нами було показано в роботі [7], гексагонально-пірамідальні структури золота стійко отримуються тільки на площині Si (111), у той час як на площині Si (110) нами отримані структури, наведені на рис. 1.2, f, які характеризуються наявністю шестикутників без утворення пірамід.

Це можна пояснити тим, що в процесі формування наноструктур золота задіяні два основні механізми: вплив матриці підкладки і властивості самого золота. У випадку монокристалла Si (111) симетрія реконструйованої поверхні і наноутворень золота збігаються і, як наслідок, механізми формування підсилюють один одного, в результаті чого на поверхні спостерігаються гексагонально-пірамідальні острівкові наноутворення, а в разі Si (110) моношарова структура.

При незначній кількості золота в навісці після першого напорошення протягом 30 с за допомогою тунельного мікроскопа були отримані знімки поверхні - рис. 1.7. Ландшафт характеризувався нерівностями до 3.0 нм, що свідчило майже про рівномірне нанесення наночастинок золота на поверхню. Як видно з малюнка всі частинки мали довгасту форму і утворювали грона, що складаються з 10-15 кластерів. Поздовжні розміри частинок знаходилися в межах від 15 до 20 нм, а поперечні розміри склали 5-10 нм. В межах грон кластери мали однакову орієнтацію.

Аналогічна картина формування грон з кластерів отримана нами при дослідженнях частинок золота на поверхні монокристала кремнію (площину (111)), отриманих методом хімічного синтезу при кип'ятінні розчину тетрахлороаурата калію з додаванням розчину цитрату натрію за схемою:



Перемішуйте, поки розчин не стане червоним, що відповідає максимальному значенню плазмонного поглинання світла. На відміну від термічного осадження на поверхні, є лише одне накопичення.

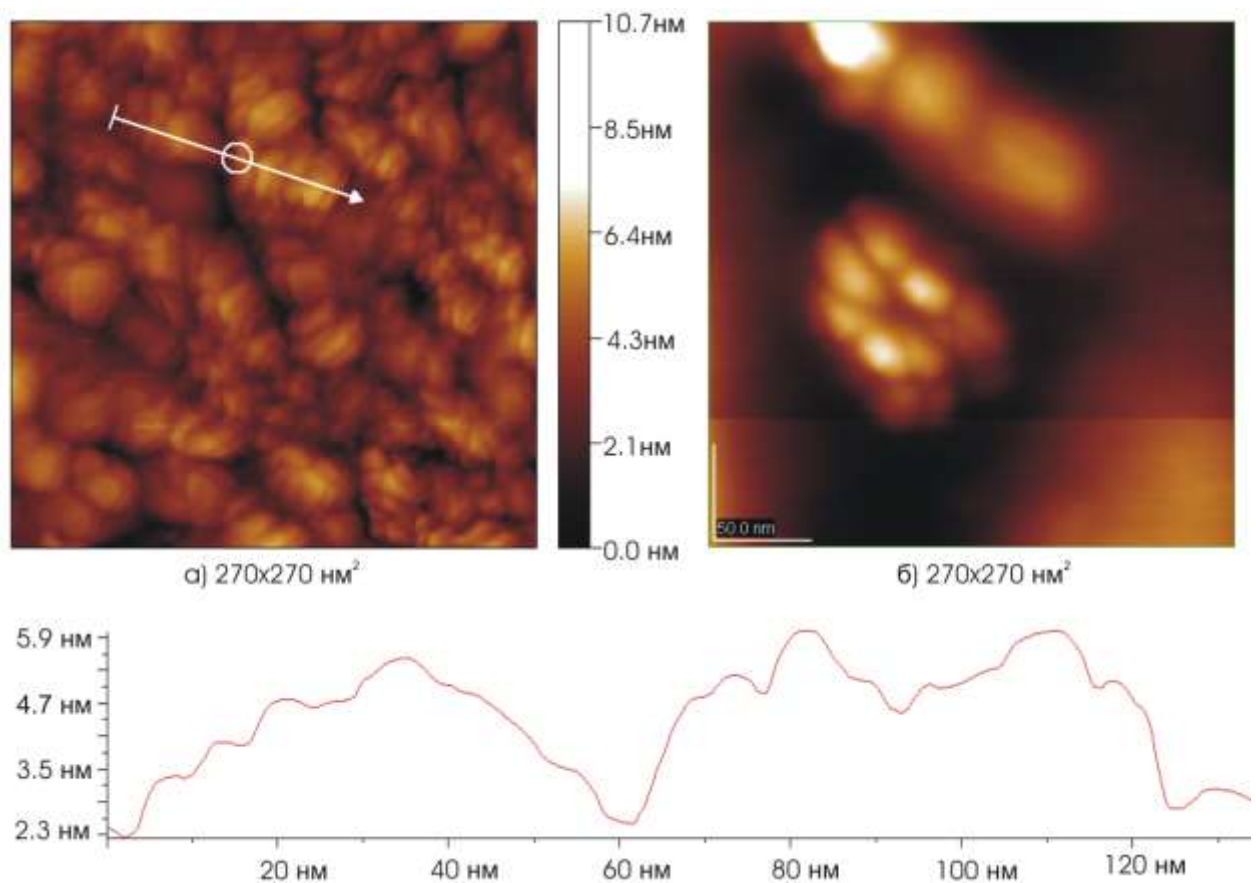


Рис. 1.7. СТМ зображення поверхні кремнію Si (111) після напорошення золота - 5 хв - (а); знімок наночастинок золота на поверхні кремнію, отриманих мокрим синтезом. - (б).

Подальше нанесення протягом 30 с призводило до нанорельєфу поверхні, представленого на рис. 1.8.

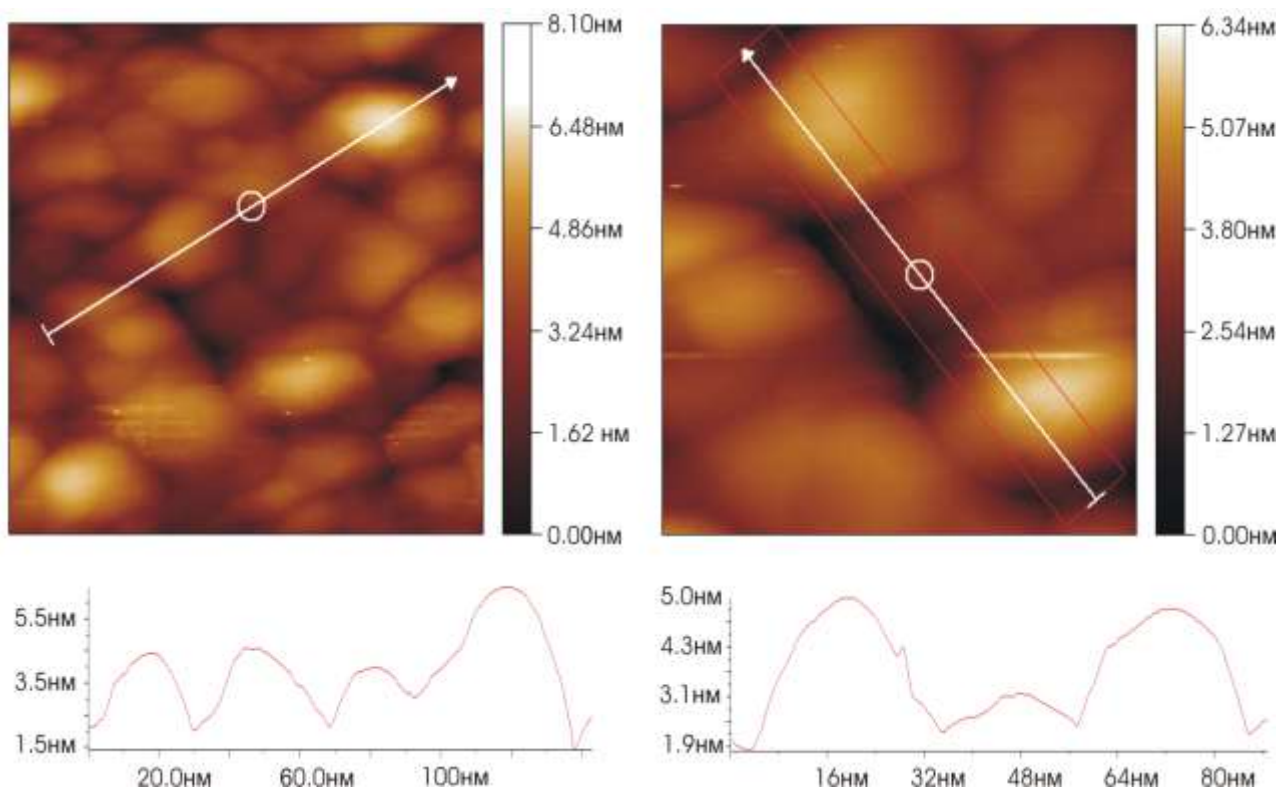


Рис. 1.8. СТМ зображення нанорельєф поверхні Au покриття:

а) розмір 144x144 нм²; б) розмір 77x77 нм².

Таким чином, найбільш характерний ландшафт поверхні при термічному нанесенні на поверхні монокристалу кремнію при незначних проміжках часу нанесення і вакуумі до 10^{-6} Па наведений на рис. 1.2, г. Спостерігається утворення кластерів із малим розкидом по розміру в інтервалі 6÷8 нм. Збільшення часу нанесення у такому випадку призводило до утворення конгломератів кластерів (рис. 1.2, h). Подібні метаморфози характеризувались трансформацією окремих ансамблів кластерів у одну частинку із характерним розміром близько 60.0 нм (профіль h). Перепад висот по поверхні, як і раніше, був у межах 3.0 нм.

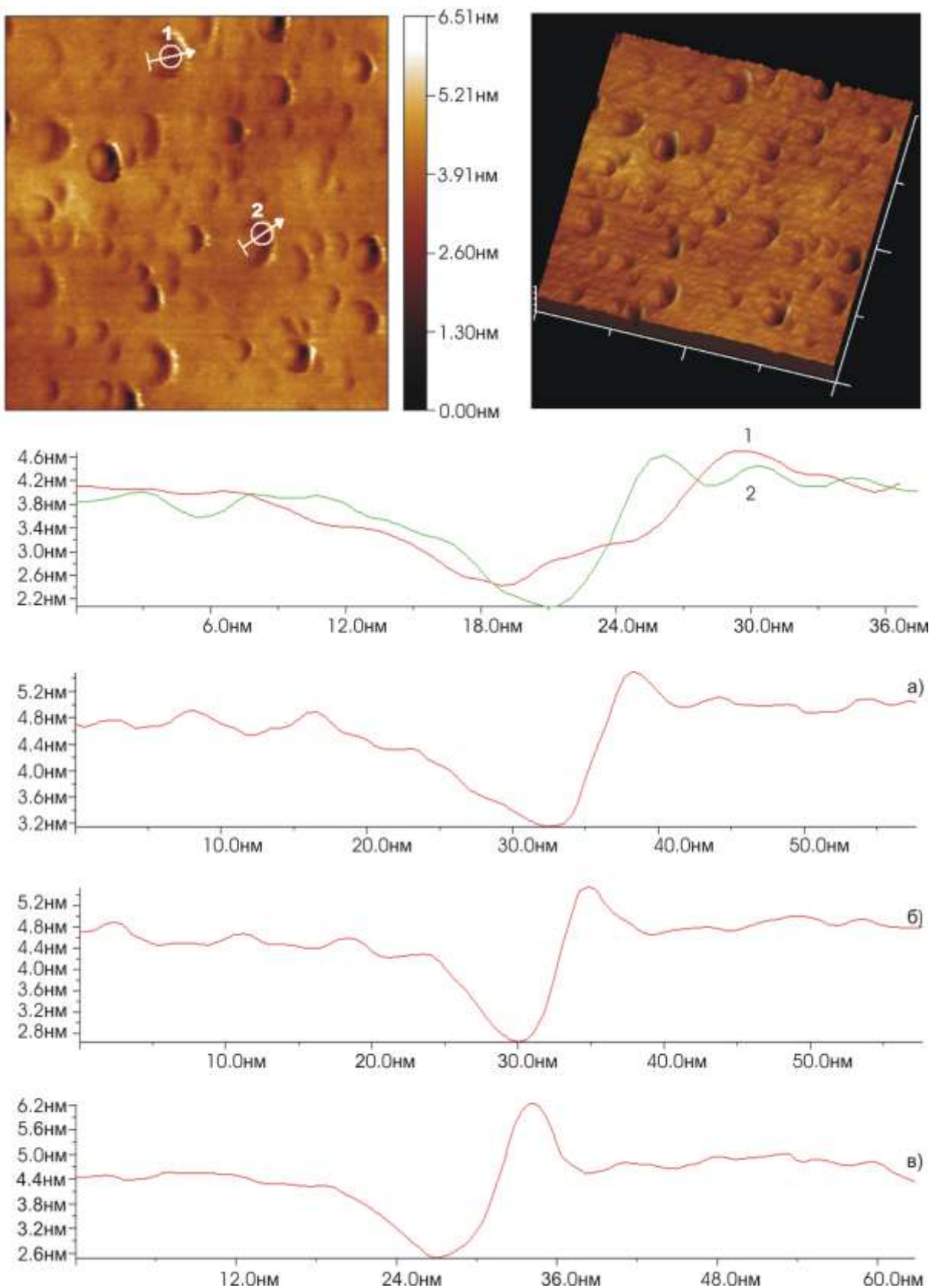


Рис. 1.9. САСМ знімок поверхні золота - $300 \times 300 \text{ nm}^2$ - зверху.
Характерні профілі “кратерів” – знизу.

При бомбардуванні сформованої поверхні золота потоком кластерів від розпилювача нами зафіксована морфологія поверхні, що наведена на рис. 1.9. Утворилися нанократери різного діаметру із середнім розміром близько 10-15 нм. Як видно з профілів кратерів, їх глибина знаходиться в області 2.2-2.4 нм. Походження кратерів пояснюється перегрівом залишків золота. Спостерігаються також характерні особливості в областях за кратерами - далекими від розпилювача. Видима періодична субструктура рельєфу з характерним періодом 5 нм (рис. 1.9 (1)) може характеризувати застигання розплаву за кратером або, що швидше за все, відбувалося ще й накладення деформації матеріалу матриці при ударі (пружні хвилі). Більш детальний аналіз спостережуваних особливостей з урахуванням, наприклад, діаметра і маси налітаючих частинок, загасання осциляції і параметрів середовища міг би дати інформацію, зокрема, про пружні характеристики середовища.

Необхідно також відзначити, що профіль заглиблень не завжди спостерігався хвилеподібним (рис. 1.9 (а-в)). Осциляції спостерігалися приблизно в 50% випадків, що ускладнило постановку методичної частини і інтерпретацію однозначної природи осциляцій.

Однак, найбільший науковий інтерес викликає отримання та дослідження моношарових металічних покриттів за більш високого вакууму. У результаті методичної роботи нами підібрані режими технологічного нанесення, при яких були отримані лусочкоподібні наноутворення золота (рис. 1.2, і). Видно, що лінійні розміри лусочок знаходяться в інтервалі 5.0÷30.0 нм. Більш детальна картина таких наноутворень наведена на рис. 1.10. Спостерігається доволі висока вакансійна дефектність лусочок (рис. 1.10). Детальний аналіз орієнтації лусочок показує, що багато з них мають не зовсім горизонтальне положення, як це наведено на профілі лінії рисунку 1.10, а. Лусочка у центрі рисунку із протяжністю ~ 8.0 нм одним краєм виступає на ~ 0.16 нм над площиною лусочки, яка розташована нижче. Такий виступ може свідчити про те, що верхня лусочка сформована з одного шару атомів. Другий край лусочки виходить на площину,

яка знаходиться на тій же висоті, що і нижня лусочка та сформована наступною лусочкою.

У лівій верхній частині рисунку 3.10, а спостерігається область не до кінця сформованої лусочки. В тілі вказаної лусочки існують значні області, не заповнені атомами. Враховуючи це і той факт, що атомні вакансії у значній мірі спостерігаються на краю лусочок рис. 3.10, б, можна припустити, що самозбірка лусочок здійснюється за рахунок двох механізмів — атомів, які осіли на зразок, через механізм теплового дрейфу та потоку атомів від розплаву, який не до кінця заповнює вакансії. І тому, в цілому сформовані лусочки, як уже відмічалось, характеризуються дуже високою вакансійною дефектністю.

На рис. 3.10 б наведено поперечний профіль лусочки, аналіз якого показує суттєвий прогин лусочки в її центрі, що нагадує висохлий лист. Різниця висот по середній та крайнім точкам профілю складає 0.09 нм при ширині лусочки близько 8.0 нм. Показово, що такого роду прогин нами спостерігався здебільшого у лусочок, які орієнтовані горизонтально. При цьому перепади висот між найближчими лусочками, як уже відмічалось вище, складали близько 0.16 нм. Такого роду результат може наштовхувати на вельми важливе та інтригуюче питання про можливість вільного провисання країв лусочок. Оскільки існує складність визначення цього методом тунельної мікроскопії, то це може бути предметом подальших досліджень. При цьому необхідно відмітити, що варіант вільного існування металічного моно атомного шару протирічить канонам фізики твердого тіла.

Аналіз заглиблень (рис. 1.10, б), які мають форму заглиблень з діаметром ~ 0.5 нм свідчить про наявність точкових дефектів. Скоріш за все, в цих позиціях відсутні 1-3 атома золота. Такий розмір дефектів є найбільш розповсюдженим для даних зразків. Детальний аналіз глибин вакансій (рис. 1.10, с) дає значення 0.11 нм, що є близьким до розмірів атома. Електронні стани в таких заглибленнях можуть мати специфічні особливості, зокрема, вони можуть квантуватися по принципу квантових точок. На рис. 3.10, д показано, що одночасно з дефектами діаметром ~ 0.5 нм існують дефекти з діаметром приблизно в 3 рази менше

(особливості А, рис. 1.10, d), що відповідає розміру атома золота. Окрім цього спостерігаються особливості, наведені на рис. 1.10, b, e та f (особливості В, світлі плями), які пов'язані з особливостями щільності електронних станів у результаті накладання електронних станів верхнього шару й атомів, які знаходяться нижче.

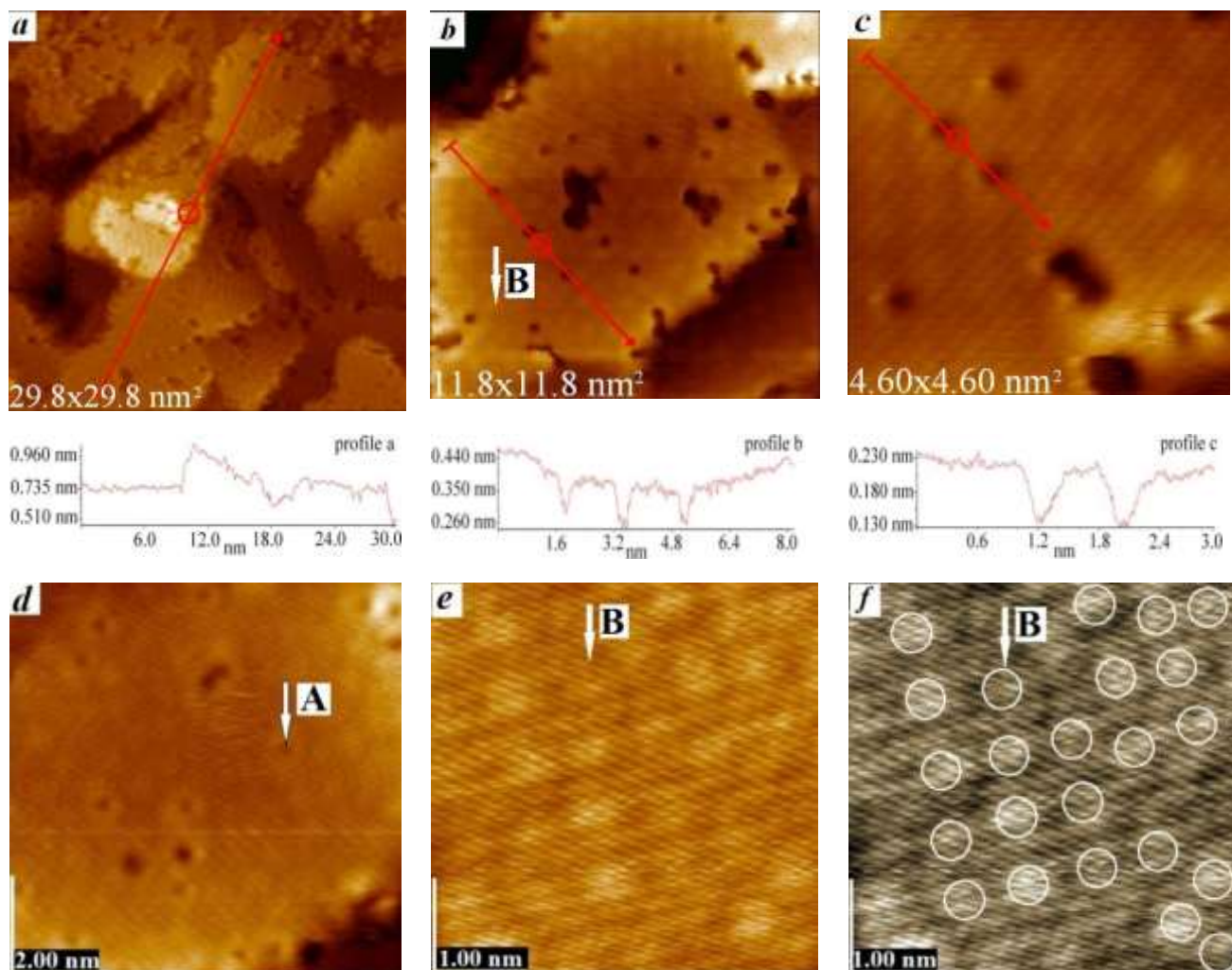


Рис. 1.10. Наноструктури золота на поверхні Si (111).

Як приклад, такого роду ефекти мають місце при формуванні структури типу Si (111) 7x7. З огляду на відсутність упорядкування вказаних особливостей, можна зробити висновок, що площинні структури є далекими від кристалічного упорядкування і, скоріш за все, має місце слабо впорядкована структура атомів золота у досліджуваних моношарах.

Викладене може вказувати на те, що укладка атомарного газу золота у спостережувані структури не може бути повністю описана згаданими схемами формування нанорельєфу. Динамічна картина стійкого потоку атомів рівна різниці потоків до поверхні та від неї. Змінюючи технологічні параметри нанесення ми можемо отримувати ту чи іншу морфологічну картину поверхні.

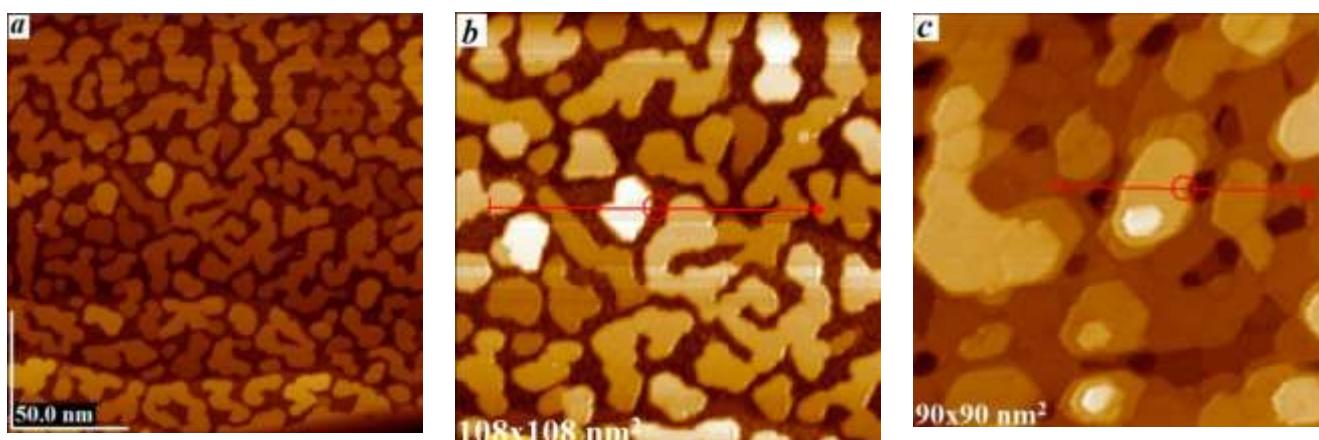
1.1.2 Моно– та багат шарові наноструктури срібла на монокристалічних поверхнях кремнію

Зовсім інша картина спостерігалась при дослідженні нанесення срібла при тих же технологічних умовах на поверхню Si (111) [8]. Динаміка росту срібних кластерів на напівпровідниковій поверхні кремнію при кімнатній температурі була вивчена Р. Косан у роботі [9] за допомогою методу сканувальної тунельної мікроскопії. Виявилось, що при осадженні атомів Ag на поверхню монокристалу кремнію частинки достатньо швидко дифундують по поверхні та шукають спочатку придатні місця для утворення структур зі збільшеною адсорбційною енергією. Такими місцями є краї різноманітних виступів, уже утворені острівки срібла та різного роду дефекти. У роботі детально досліджена динаміка процесу напорошення Ag на поверхню Si (111) 7x7 [9]. Більш ранні дослідження вказують на те, що атоми срібла довільно захоплюються та утримуються половинками елементарних комірок, із яких складається реконструйована поверхня Si (111) 7x7, причому швидка дифузія спостерігається всередині цих половинок елементарних комірок [11], однак міжкоміркові стрибки відбуваються дуже рідко, що підтверджується великим часом життя частинок всередині половинок елементарних комірок [12]. Matsuda et al. [8] при дослідженні метастабільних плівок Ag, вирощених на поверхні Si (111) 7x7 при низьких температурах, показали, що морфологія росту плівок із низьким ступенем покриття не узгоджується із загальноприйнятою моделлю електронного вирощування.

У роботі [13] показано вплив температури осадження на морфологію росту таких структур, а також вплив деяких параметрів на механізм електронного росту. Показана неможливість отримання плоских плівок Ag при кімнатній температурі навіть за критичної товщини. Незважаючи на те, що поверхня плівки локально плоска, кожна плоска область розділюється канавками.

Нами після першого нанесення при кімнатній температурі на протязі 2 с та температурою розплаву близько 100 градусів вище точки плавлення, були отримані двовимірні кластери на поверхні монокристалу (рис. 1.11, а), які склались із 3-4 моношарів срібла, оскільки перепад висот, як видно із профілю (рис. 1.11, б), склав близько 0.7 нм. Як видно з рисунку (рис. 1.11, а), на ступенях обриву площин монокристалу кремнію не виявляється кластерів срібла. Двовимірні кластери повністю покривають площини і не спостерігається жодного кластера, який розташований одночасно на двох площинах монокристалу, оскільки така ситуація є енергетично не вигідною.

Нанесення срібла при тих самих технологічних режимах на протязі 3-4 с призводило до ситуації, наведеної на рис. 1.11, с, де спостерігалось близько 6-7 моношарів металу. На відміну від рисунків *a* та *b*, на рисунках *c*, *d*, *f* спостерігається злиття двовимірних кластерів у великі кластери із чіткими міжзеренними границями. З метою пониження загальної енергії двовимірних зерен на багатьох із них спостерігаються дислокації. Детальний аналіз яких показує, що топологічно вони утворюють заглиблення близько 0.05 нм.



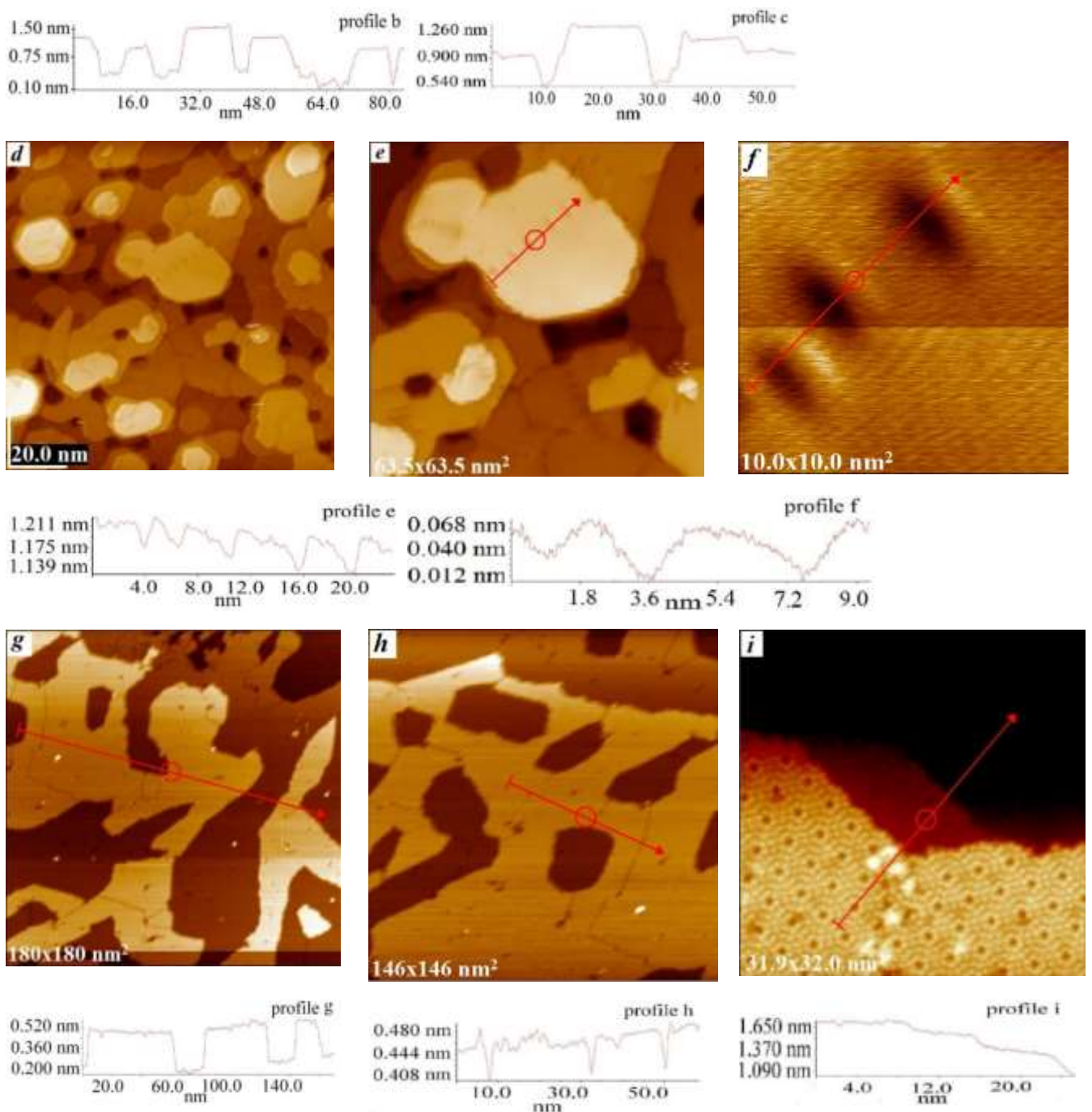


Рис. 1.11. Наноструктури Ag на поверхні Si (111).

Після нетривалого прогріву на протязі 2 хвилин і температурі близько 350 градусів Цельсія такого зразка спостерігається ефект ковдри ("*carpet effect*"). Відбувалося злиття малих двовимірних кластерів у великі рис. 1.11, g. Подальший прогрів на протязі 2 хвилин при тій самій температурі призводив до трансформації у майже суцільне покриття рис. 1.11, h. У межах однієї площини спостерігається перколяційний ефект. Іноді при дослідженнях таких зразків

спостерігались заманливі структури рис. 1.12, де можна спостерігати багато цікавих об'єктів (пентагон, серце, птах і т.д.).

На останній стадії досліджень ми проводили нагрів зразка при температурі близько 600 °С на протязі декількох хвилин. У результаті відбувалося випаровування нанесеного срібла та спостерігалась реконструйована поверхня монокристалу кремнію (111) 7x7 (рис. 1.11, і). Це свідчить про те, що моношарові покриття мають гранично слабку хімічну взаємодію з поверхнею монокристалу, і запропонований метод можна використовувати для захисту монокристалічних поверхонь від руйнування.

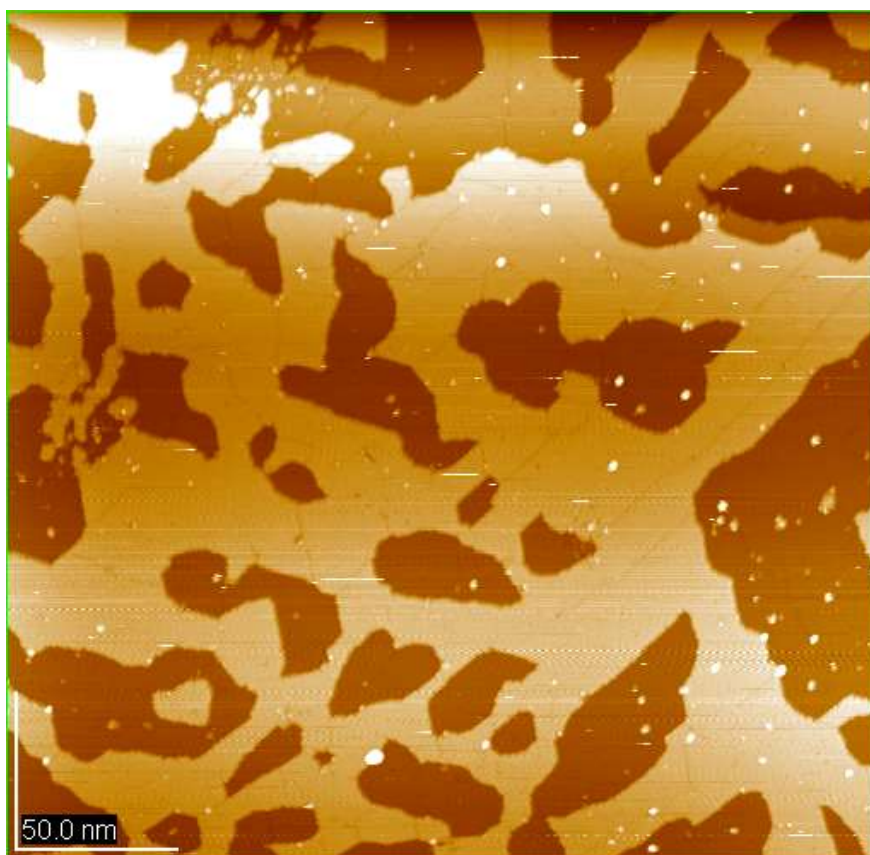


Рис. 1.12. Наноструктури Ag на поверхні Si (111) (*nanoart*).

Розглянемо тепер більш детально картину нанесення срібла. Отже, впродовж 3 секунд на поверхню монокристалу кремнію (111) було здійснено напорошення срібла, при цьому до вольфрамової спіралі розпорошувача була підведена потужність 12 Вт (3 А, 4 В). Після цього були отримані СТМ знімки нанорельєфу поверхні (рис. 1.13а).

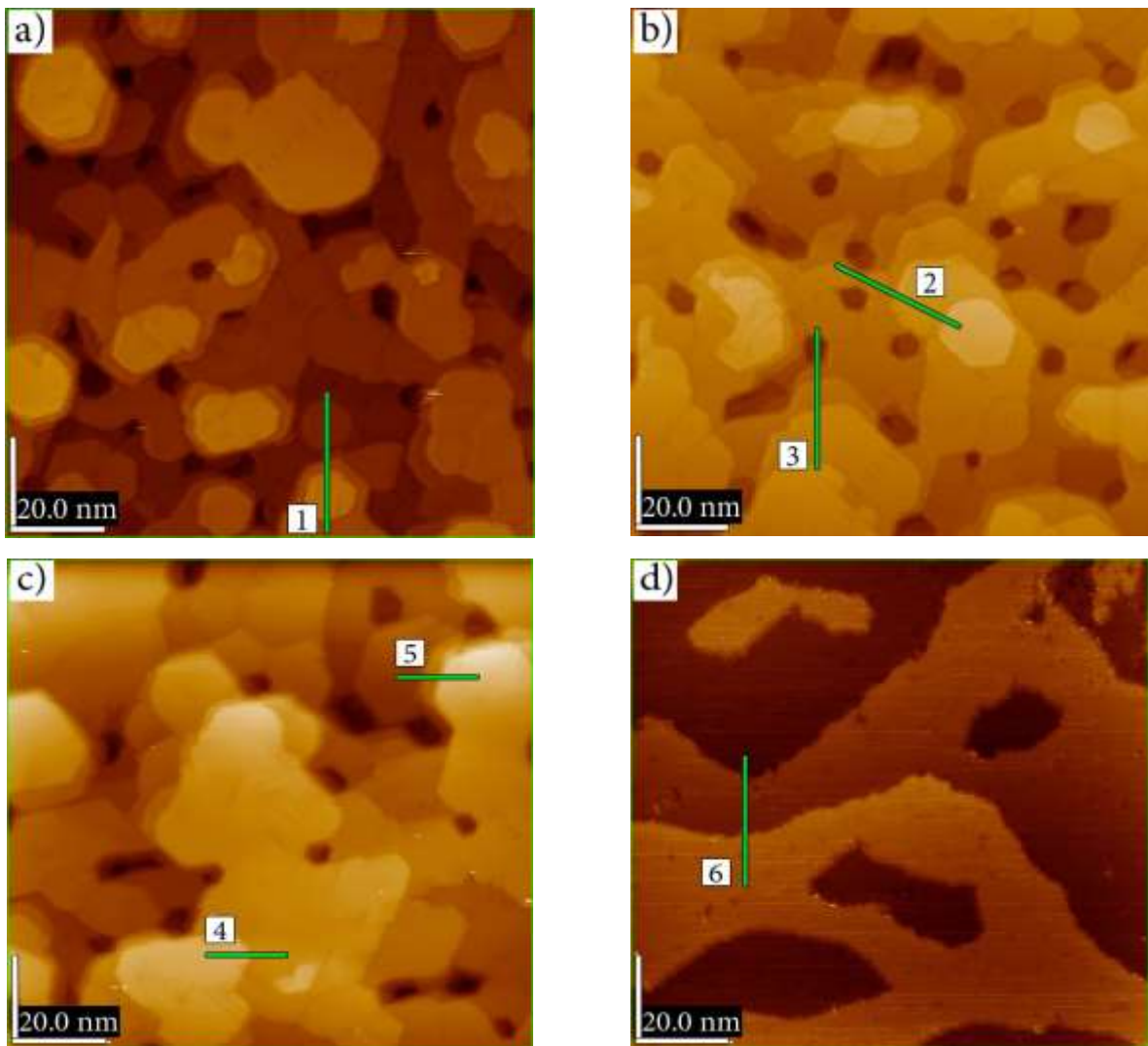


Рис. 1.13. СТМ знімки наноструктур Ag, напиленого на поверхню Si (111): а) кімнатна температура (перше напорошення); б) температура рідкого азоту; в) кімнатна температура (після охолодження); г) нагрівання зразка до температури 300 °С. Розмір знімків 100x100 нм².

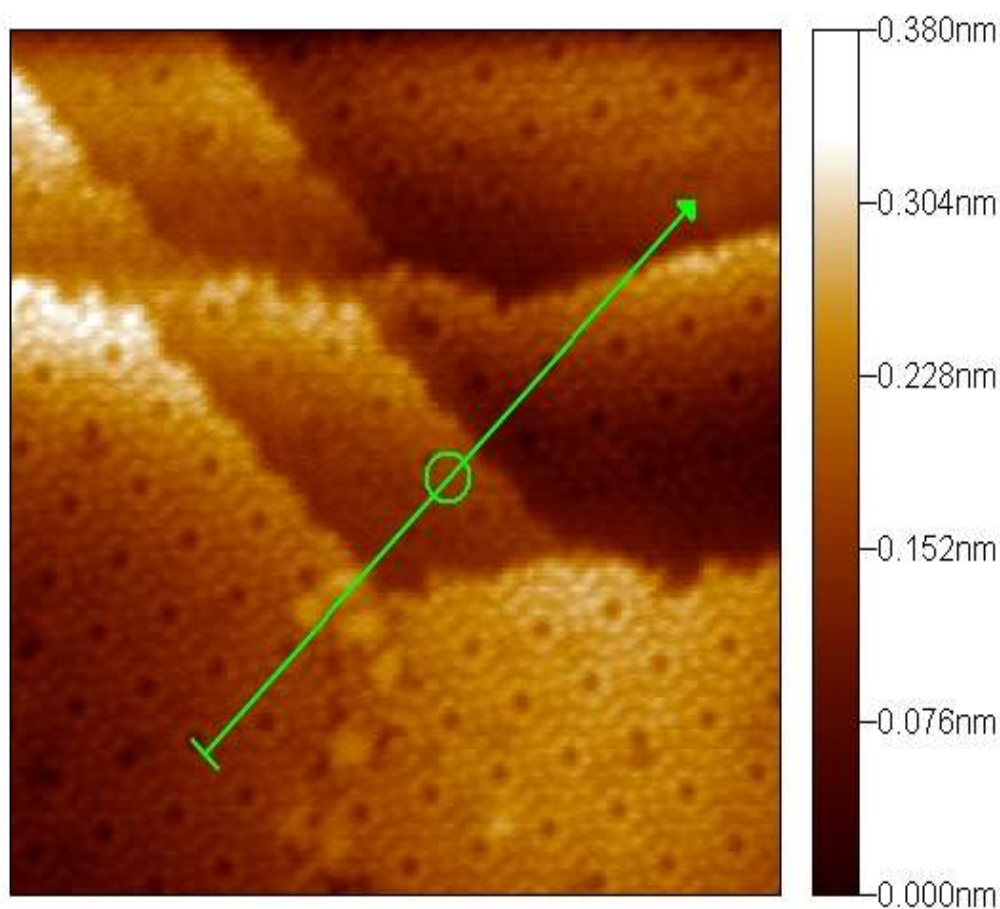
Далі зразок був охолоджений до температури рідкого азоту, результати СТМ досліджень представлені на рис. 1.13б. По мірі викіпання азоту (повільний нагрів) в кріостаті, зразок нагрівався до кімнатної температури. Коли температура зразка досягала кімнатної, були отримані знімки нанорельєфу поверхні (рис. 1.13в). Наступним кроком було нагрівання зразка резистивним способом до температури ~ 300 °С, при цьому через зразок протікав струм $I = 0.2 \text{ A}$ ($V = 14 \text{ V}$). Нагрівання проводилося протягом двох хвилин. Після

охолодження зразка до кімнатної температури, були отримані знімки поверхні (рис. 1.13г).

Було встановлено, що охолодження зразка до температури рідкого азоту, практично не змінює морфологію поверхні.

Четвертим етапом було нагрівання зразка, протягом двох хвилин, до температури 450 °С, при цьому до монокристалу була прикладена потужність 5 Вт ($I = 0.5$ А; $V = 10$ В). Після охолодження зразка до кімнатної температури були отримані СТМ знімки, на яких знову спостерігалась реконструйована поверхню кремнію Si (111) 7x7 (рис. 1.14).

Таким чином, після четвертої стадії нагріву зразка протягом 2 хв при температурі $T = 400$ °С відбувається відтворення реконструйованої поверхні монокристалу 7x7, що свідчить про те, що нанесення срібла не приводить до руйнування поверхні.



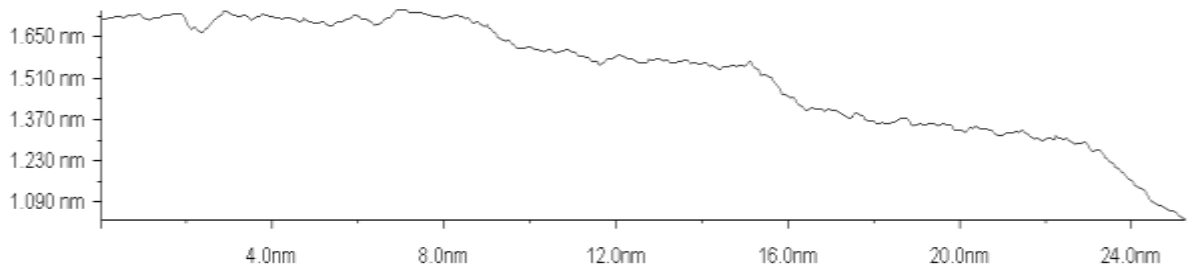


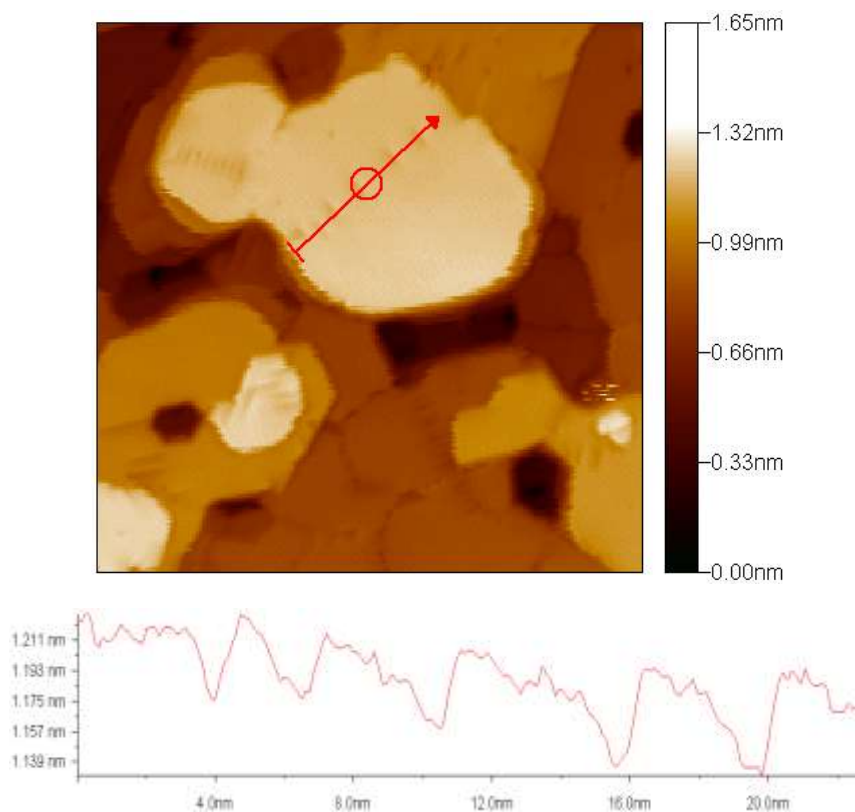
Рис. 1.14. Поверхня монокристалу кремнію зі структурою 7x7 після четвертої стадії нагріву при температурі 400 °С.

Структури у вигляді моношарів вищезазначеним методом, можуть бути отримані лише за певних умов. Таких як високий вакуум, як в процесі напорошення, однорідність потоку металу що напилюється, швидкість осадження речовини, температура і структура самої підкладки і т.д. Незначне недотримання даних умов, призводить до значної зміни морфології поверхні отриманих наноструктур металів. Підбором технологічних параметрів випарника (час напорошення, потужність струму в ланцюзі спіралі, відстань від зразка до випарника) на поверхні монокристала Si можуть бути отримані: поодинокі атоми, кластери, конгломерати наночастинок металу, наноструктури у вигляді шарів, і як одна з вищих ступенів самоорганізації самовпорядковані гексагонально-пірамідальні утворення [14].

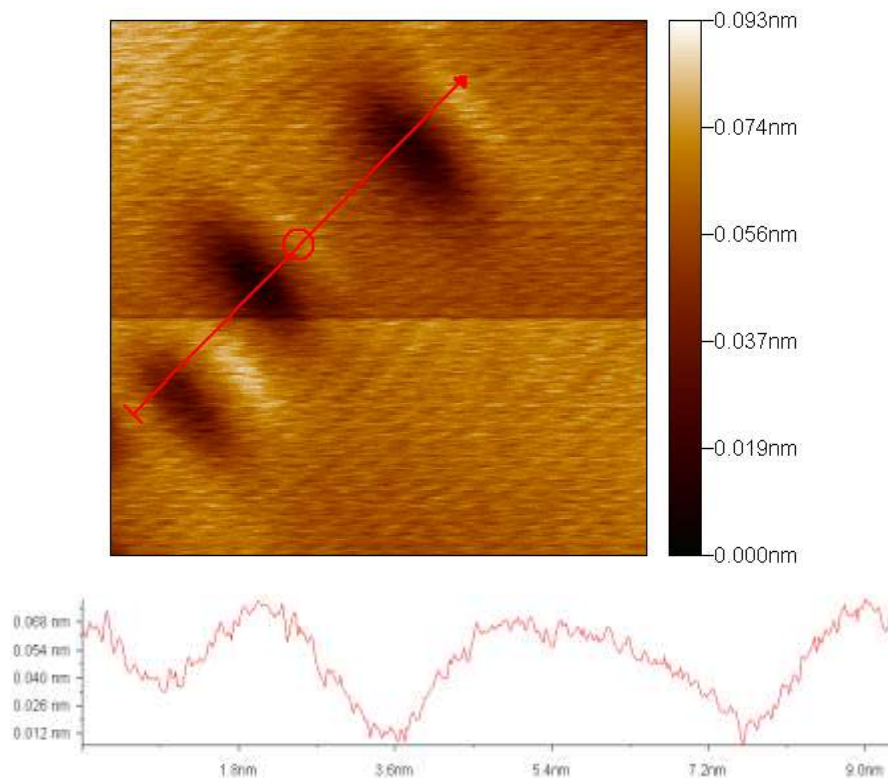
Цікавою особливістю СТМ знімків представлених на рис. 1.13 (а-в) є присутність заглиблень шестикутної форми. Особливо це яскраво виражено на СТМ знімку представленому на рис. 1.13 б, який був отриманий при охолодженні зразка до температури, близької до температури кипіння рідкого азоту. Довжина сторони шестикутника складає ~ 3 нм. Поглиблення завтовшки з моноатомний шар можуть формуватися як в одному шарі, так і у формуванні заглиблень можуть брати участь кілька моноатомних шарів осадженого Ag (рис. 1.13 б). При цьому, найімовірніше, заглиблення, що виникло в нижньому шарі, істотно впливає на формування верхнього шару, осадженого атомами Ag, які в процесі напорошення не заповнюють поглиблення, а формують наступний шар. Шари

срібла, які формуються в процесі осадження, як правило є досить гладкими. На рис. 3.15б представлений профіль поверхні у вигляді хвилястої лінії, з періодом ~ 2 нм, і амплітудою ~ 0.05 нм. Очевидно, такі структури можуть виникати при контакті двох сусідніх площин при нагріванні.

Якби зв'язок між плівкою і підкладкою був досить сильним, то в металевій плівці повинно було б спостерігатися напруження, оскільки Ag і підкладка Si мають різні параметри ґратки (25% невідповідності). Значне напруження в нанесеній плівці, викликане різною кристалічною структурою цих двох матеріалів, слабшає при утворенні тривимірних острівців. Напруга може бути ефективно знята поблизу верхівок тривимірних наноострівкових утворень [15].



a)



б)

Рис. 1.15. СТМ зображення та профілі: а) наноструктури Ag на поверхні Si (111); б) зображення та профіль злиття 2D-кластерів. Розмір знімка 21x21 нм².

Однак плівки Ag зберігають атомарно пласку морфологію, незважаючи на велику різницю параметрів кристалічної ґратки підкладки і осадженої плівки. Повну енергію даної системи можна розглядати як суму електронної енергії та енергію деформації ґратки. Передбачення теорії електронного вирощування, в якій не враховується енергія деформації, досить непогано узгоджуються з результатами експерименту. Можливо, зв'язок між металевою плівкою і напівпровідниковою підкладкою в даному випадку достатньо слабкий, що дає можливість не враховувати релаксацію плівки Ag, як у випадку плівки Ag (111) на підкладці Ni (111) [16]. Іншою можливістю зняття напруги є виникнення дислокацій. Ключ до відповіді можна знайти в СТМ дослідженнях, виконаних Маєром і Рідером. Вони досліджували відносно товсті (40 МШ) плівки Ag на підкладках Si (111) 7×7, які вирощувались двокроковим способом. При цьому спостерігалися часткові дислокації Шоклі. Даний результат підтверджує той факт, що в атомарних плівках Ag спостерігається ослаблення енергії напруги

невідповідності при виникненні часткових дислокацій. У СТМ дослідженні [8] повідомлялося, що часткові дислокації з високою щільністю з'являються безпосередньо після завершення формування атомарно плоскої плівки Ag. Щільність дислокацій зменшується з товщиною Ag, тоді як згладження плівки Ag поступово погіршується з утворенням одиничних і багатошарових острівців. Спостережувану залежність щільності дислокацій від товщини плівки можна пояснити наступним чином: формування багатошарових острівців призводить до ослаблення впливу сил пружності, поява яких пов'язана з відмінностями в кристалічній структурі плівки і підкладки. Альтернативним способом ослаблення деформаційної енергії є формування дислокацій в двовимірних плівках. Формування тривимірних острівців, з енергетичних міркувань, більш імовірно через утворення дислокацій.

Однак в системі Ag/Si механізм росту, що реалізується при електронному вирощуванні, примушує плівку бути атомарно плоскою при критичній товщині. Електронний внесок достатньо сильний, щоб зробити плівку атомарно плоскою, але це призводить до зростання деформаційної енергії. Таким чином, в якості альтернативи методу утворення багатошарових острівців плівка Ag створює часткові дислокації, щоб послабити деформаційні явища і зберегти пласку морфологію. Проте електронний вклад стає слабкішим для великих покриттів. Таким чином, плівка може знову зменшити енергію деформації за допомогою формування багатошарових острівців, при цьому зменшується щільність дислокацій. Атомарно пласкі тонкі металеві плівки схильні утворювати ряд металів, зокрема: Ag [13], Au [18, 19], Cu [18], Pb [20].

При підвищенні температури зразка до 300 °C було зафіксовано зменшення кількості моношарів металу до трьох (рис. 3.13d). При цьому відсутні фігури правильної форми, висота рівня зростання наноструктур зберігається, а срібло повністю покриває поверхню кремнію. При повільному збільшенні температури зразка вище 450 °C, має місце десорбція срібла, і відновлення поверхні Si (111) 7x7. Цей факт свідчить на користь твердження, що зв'язок між підкладкою і

напорошеним металом слабкий. Срібло в процесі осадження при кімнатній температурі не проникає в структуру Si.

Варіюванням параметрами нанесення, а саме, часом нанесення, відстанню від кювети до зразка, тиском в камері, температурою розплаву кювети або охолодженням зразка можна стійко отримувати наноструктури срібла і золота, які наведені в роботах .

У роботі нами висловлено припущення про можливість вільного провисання країв лусочки. Однак, тільки 3D-мікроскопія може дати відповідь на це питання.

Аналіз видимих вакансій (діаметр ~ 0.5 нм) свідчить про відсутність 1-3 атомів золота, однак, існують і вакансії, де відсутній один атом.

1.2 Наноструктури міді на поверхнях монокристалу кремнію при її термічному нанесенні

Характер поведінки наноструктур міді при тих самих технологічних параметрах нанесення, що і для золота, дуже близький до вищеописаних морфологічних особливостей для золота. Гексагонально-пірамідальні наноутворення міді наведені на (рис. 1.16).

Із наведеного рис. 1.16 видно, що при термічному нанесенні міді на Si (111) утворюються самовпорядковані гексагонально-пірамідальні наноструктури так само як і при напиленні золота.

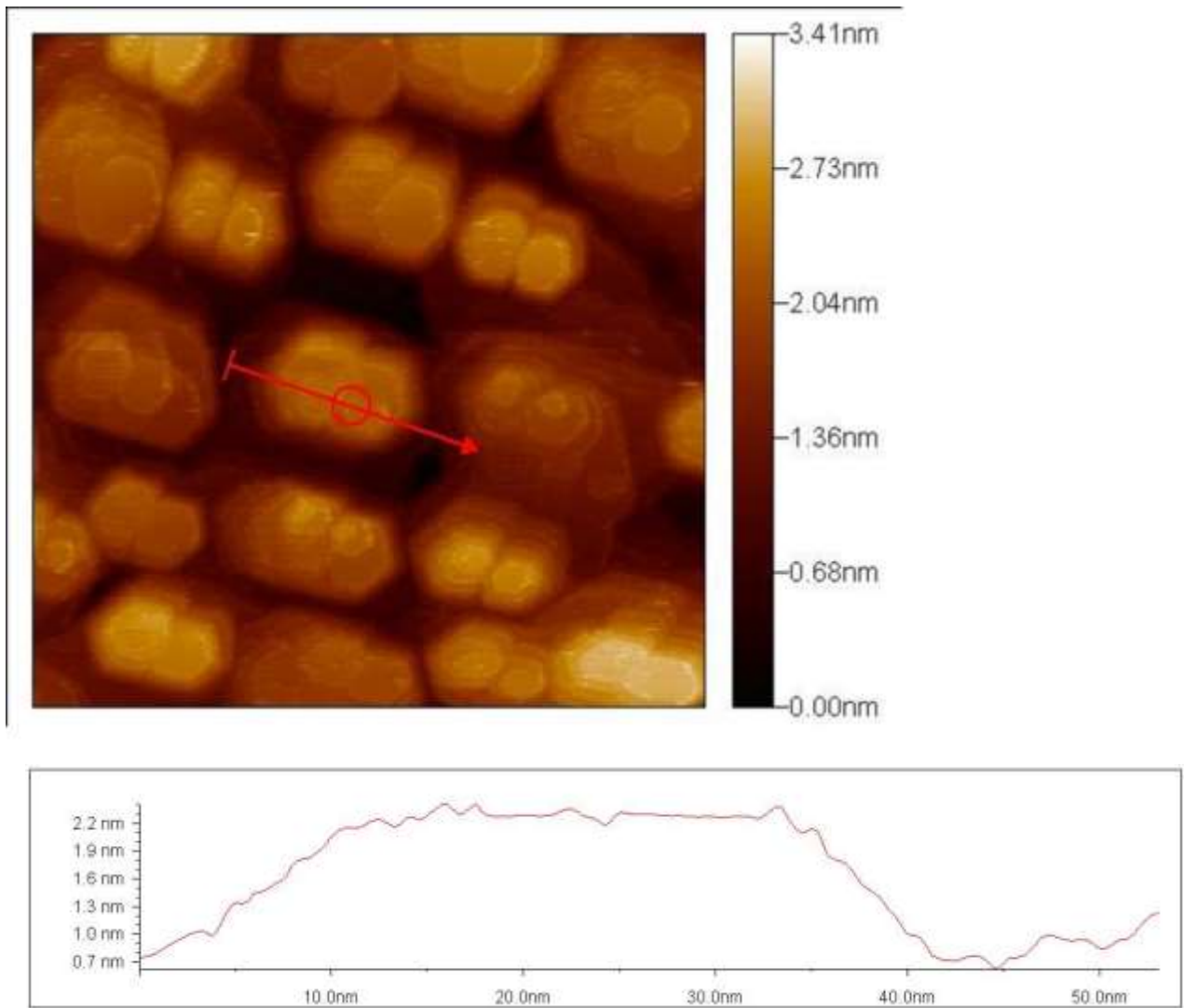


Рис. 1.16. Наноструктури міді на поверхні Si (111).

Упорядкування характеризується паралельністю відповідних сторін біпіраміди міді, а також відповідною їх орієнтацією по відношенню до сторін шестикутника 7×7 структури кремнію.

Із наведених векторних профілів видно, що висота біпірамідальних утворень знаходиться в межах від 1.0 до 1.5 нм. Сходинок росту мають товщину ~ 0.15 нм, що відповідає товщині атома.

На всіх наведених рисунках спостерігається "текстурованість", тобто всі біпіраміди мають однакову орієнтацію по відношенню до інтерфейсної структури основи.

Відтак, спостережувані сходинки росту відповідають атомним площинам. Характерна відстань від початку площини до росту наступної, як і у випадку золота ~ 3 нм. Як і у випадку золота, атомам міді енергетично більш вигідно почати формування наступної площини з цієї відстані.

При нанесенні міді на монокристалічну поверхню кремнію (110) спостерігається аналогічна картина нанорельєфу, як і при нанесенні золота. Мідь, як і золото, на поверхні Si (110) не утворює пірамідальних наноструктур.

Вищевикладене може вказувати на те, що укладання атомарного газу міді і золота у спостережуваних структурах не може бути повністю, а всього лише частково описане традиційними схемами формування нанорельєфу. Динамічна картина стійкого потоку атомів дорівнює різниці потоків до поверхні та від неї. Змінюючи технологічні параметри нанесення ми можемо отримувати ту чи іншу морфологічну картину поверхні благородного металу.

1.3 Синтез та властивості моно– та багат шарових плівок Ni при їх термічному отриманні

Однією з важливих характеристик при аналізі поверхнево нанесених наноструктур є субшорсткість, яка відноситься до наногеоетрії покриття і визначає його важливі експлуатаційні властивості, зокрема, зносостійкість, міцність, хімічну стійкість та інші властивості. Субшорсткість визначається за допомогою прецизійних методів та засобів дослідження, таких як сканувальна зондова мікроскопія з атомною роздільною здатністю. Природа субшорсткості визначається внутрішньою структурою твердого тіла, її дефектами та процесами взаємодії поверхні з навколишнім середовищем. В результаті збільшення часу напорошення параметри початкової субшорсткості можуть змінюватися внаслідок релаксаційних процесів в структурі, що супроводжується процесами росту та трансформації кластерів. При цьому відбувається сегрегація елементів до поверхні, змінюючи електронну структуру та властивості поверхні.

Термін субшорсткість вживають для дуже гладких поверхонь, шорсткість яких відноситься до нанометрового масштабу. Вона описує найтонші деталі реальної поверхні. Вивчення субшорсткості може дати нове розуміння теорії тертя, змащування і зношення .

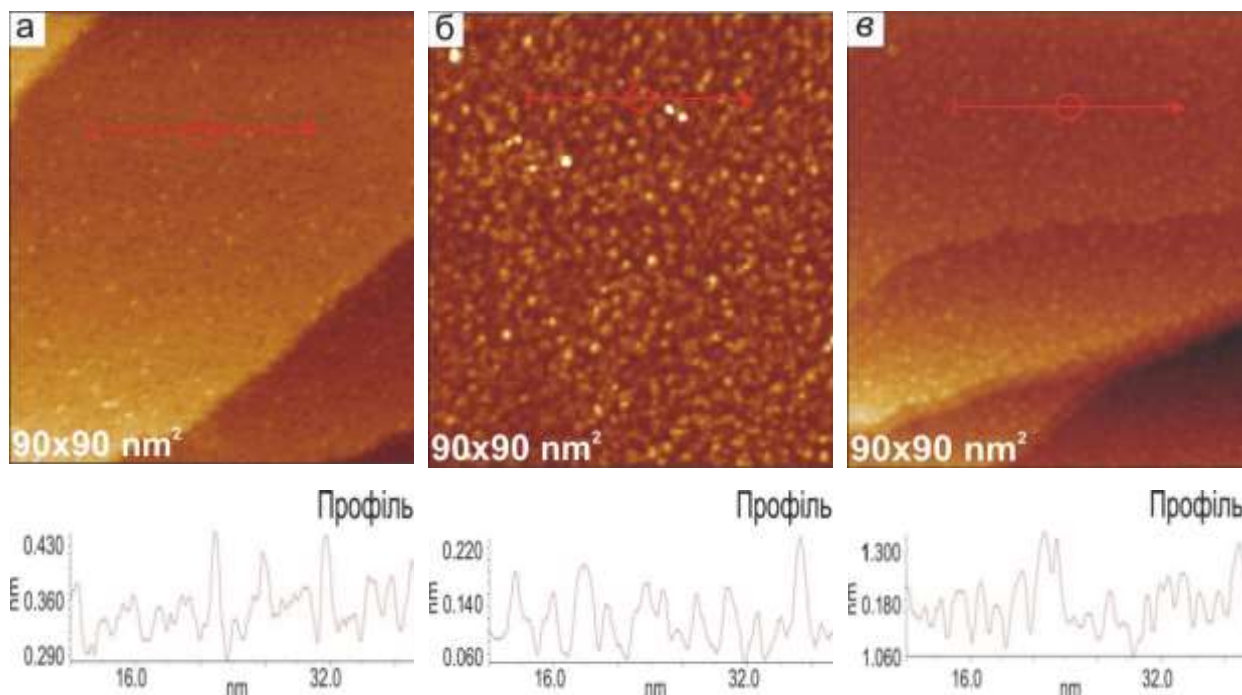


Рис. 1.17. СТМ зображення: а) 1 с, б) 3 с, в) 5 с напорошення Ni на поверхню Si(111).

На СТМ-зображеннях поверхні Si (111) після осідження Ni на протязі 1,3 та 5 с спостерігаються наночастинки, які не мають кристалічної огранки (рис. 1.17, а, б, в). Масиви цих частинок характеризуються широким розкидом за геометричними розмірами при різних стадіях нанесення. Висота поверхневого профілю не перевищує 0.30 нм, а латеральний розмір кластерів менше 3 нм (профілі 1а, 1б та 1в). Така форма характерна для рідких крапель металу, які сплющуються при зіткненні з підкладкою . На рисунку 1.17, а,б та в, можна побачити, що наночастинки неоднорідно розподілені по поверхні підкладки і утворюють окремі скупчення. На поверхні Si(111) спостерігаються горби і западини, характерні для деформованих поверхонь шаруватих кристалів.

Деформаційні процеси, які спостерігаються при осадженні металів перехідної групи на цю поверхню [226], пов'язані з протіканням хімічних реакцій [227] і з руйнуванням верхніх шарів Si(111).

Після першого напорошення на протязі 1 с були отримані знімки на яких спостерігались поодинокі наночастинки нікелю на поверхні Si(111). Двовимірні кластери на поверхні монокристала (рис. 1.18.) які, як видно з профілю (рис.1.17. а) склалися з 2-3 моношарів нікелю, оскільки перепад висот був близьким до 0.8 нм. Нанотворення на поверхні кремнію мають хаотичне розташування та характеризуються розміром від 1.71 до 2.01 нм і висотою біля 0.11 нм (профіль рис. 1.18).

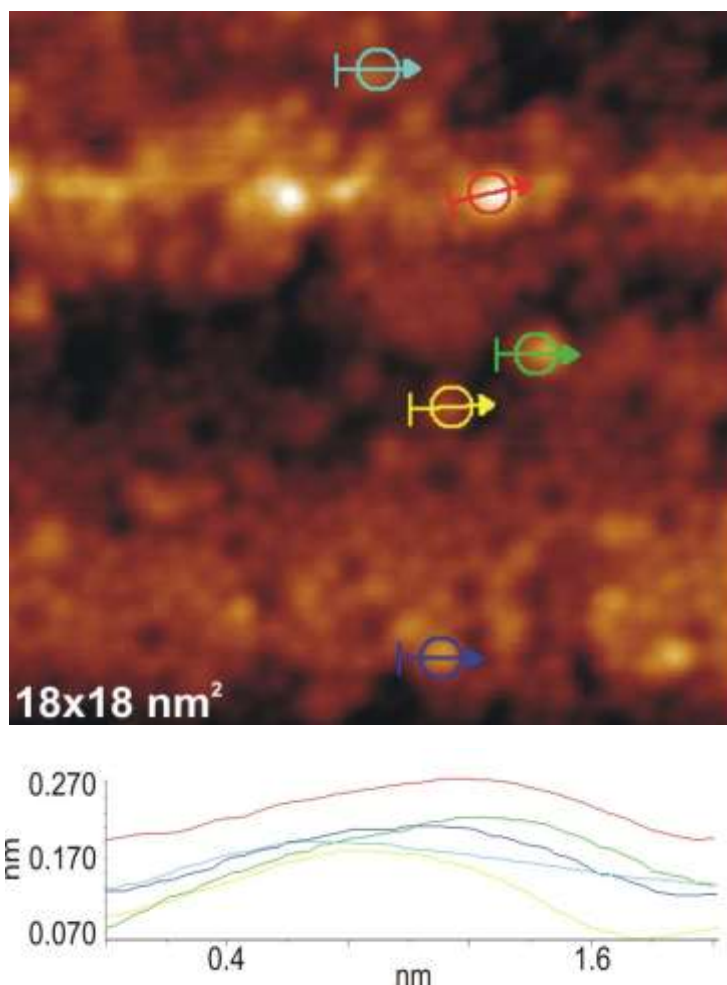


Рис. 1.18. Наноструктури Ni при напыленні 1 с на поверхню Si (111).

Осадження нікелю при технологічних режимах осадження срібла та золота на протязі 3 с приводило до формування кластерів, що склалися з 4-5 моношарів металу (рис. 1.19.) . Ландшафт поверхні характеризувався нерівностями до 0.3 нм, що свідчило про майже рівномірне нанесення наночастинок нікелю на поверхню. Як видно з рисунка всі частинки мали близьку до сферичної форму і утворювали кластери, що складаються приблизно з 5-10 наночасток. Подовжні розміри часток знаходилися в межах від 2.01 до 2.32 нм та мали висоту близьку 0.17 нм (профіль рис. 3.19). В межах кластерів наночастки мали однакову орієнтацію.

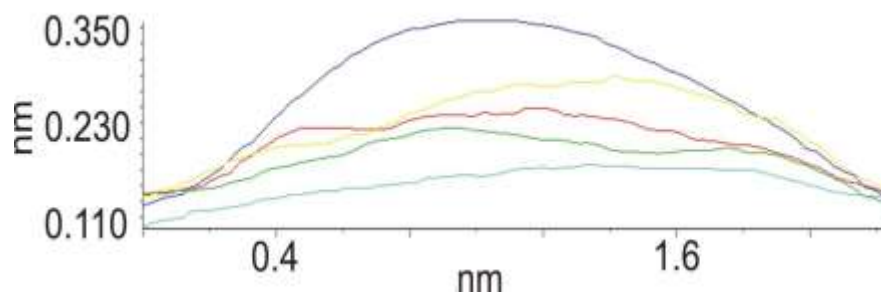
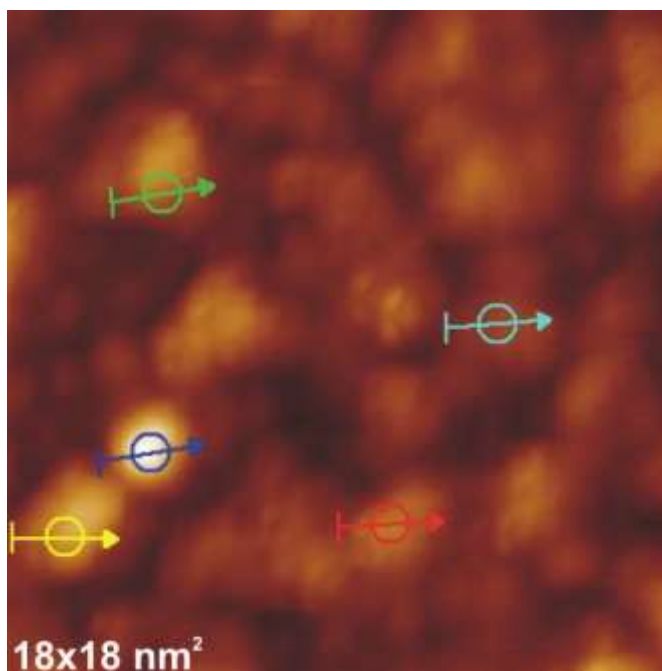


Рис. 1.19. Наноструктури Ni при напыленні 3 с на поверхню Si(111).

Кластери з наночасток були в цілому випадковим чином орієнтовані на поверхні, при цьому вони мали приблизно однаковий розмір. Заповнення всієї поверхні кластерами дозволяє зробити висновок, що перколяційний ефект настає вже після другого напорошення, на відміну від випадку з нанесенням срібла на Si (111) при якому даний ефект не спостерігається . Після третього етапу нанесення (рис. 1.20) спостерігається збільшення висоти поверхневих профілів майже в два рази у порівнянні з першим нанесенням до 0.27 нм.

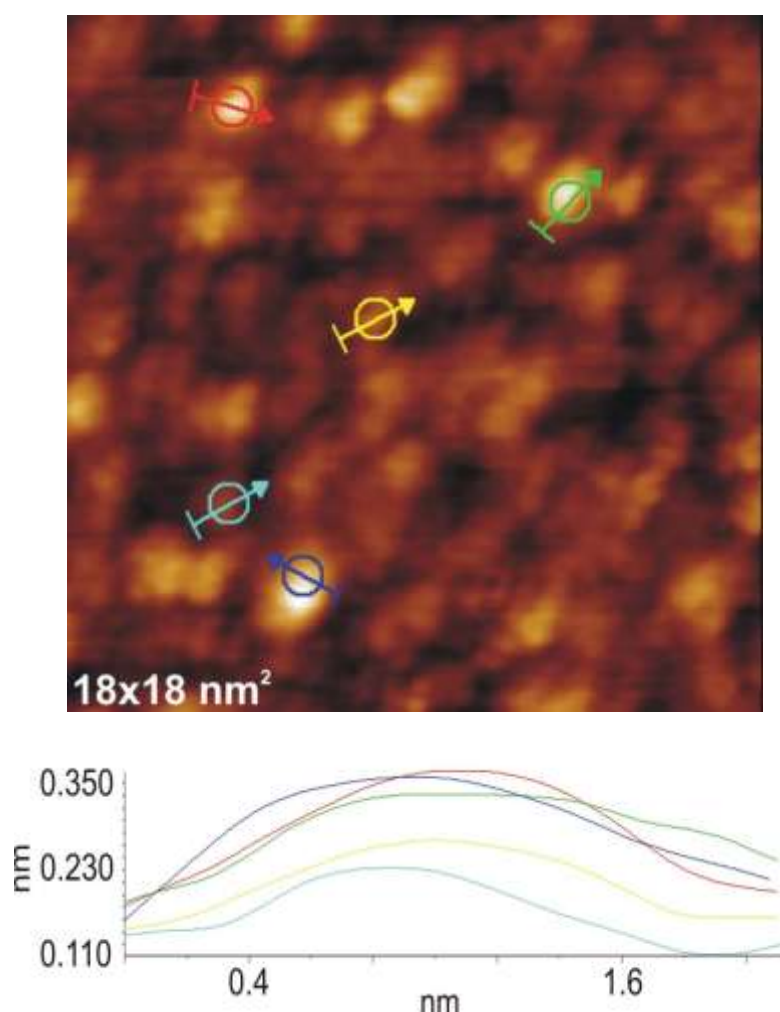


Рис. 1.20. Наноструктури Ni при напыленні 5 с на поверхню Si(111).

При цьому поздовжні та поперечні розміри залишилися практично без суттєвих змін до 2.01 нм (профіль рис. 1.20). Товщина поверхнево нанесених наноструктур була близькою до 5-7 моношарів металу.

Для кількісної оцінки субшорткості були використані такі параметри як: R_a , R_q , R_{zjis} , R_z , S_{ratio} — середнє арифметичне абсолютних значень відхилень профілю в межах базової довжини, середньоквадратичне значення відхилень профілю в межах базової довжини, сума середніх абсолютних значень висот п'яти найбільших виступів профілю і глибин п'яти найбільших впадин профілю в межах базової довжини, різниця між виступами і впадинами по десяти точках, співвідношення площ аналізованої області в випадку ідеально рівної поверхні до повної площі поверхні області що аналізується .

Виходячи з наведених знімків (рис. 1.17 та табл. 1.1), можна стверджувати, що в інтервалі напорошення від 2-7 МШ металу спостерігається монотонне збільшення параметра R_z – максимальної різниці між виступами та впадинами по десятьом точкам. При цьому майже не змінюються параметри R_a - середнє арифметичне абсолютних відхилень та R_q - середнє квадратичне значення відхилень профілю за винятком області 4-5 МШ, що відповідає трьом секундам нанесення при якому спостерігається перколяційний ефект, що також підтверджують знімки на рис. 1.17 та рис. 1.18.

Таблиця 1.1. Зміна параметрів субшорткості від часу нанесення Ni на підкладку Si(111).

| t,c | R_a , нм | R_q , нм | R_{zjis} , нм | R_z , нм | S_{ratio} |
|-----|------------|------------|-----------------|------------|-------------|
| 1 | 0.044 | 0.061 | 0.494 | 0.529 | 1.01 |
| 3 | 0.035 | 0.045 | 0.334 | 0.442 | 1.00 |
| 5 | 0.058 | 0.075 | 0.632 | 0.749 | 1.01 |

Очевидно, що має місце суттєве зростання розміру кластерів при загальному збереженні тенденції зростання параметра R_z для останніх двох нанесень, оскільки при першому напыленні спостерігалось тільки часткове осадження наночастинок нікелю на поверхню Si (111).

Авторами роботи [87] було теоретично показано, що при нанесенні приблизно 15 МШ нікелю на підкладку Si (111) найбільш ймовірноше отримати

проміжну фазу NiSi_2 при температурі відпалу $476\text{ }^\circ\text{C}$. Підвищення температури до $576\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до формування NiSi_2 острівців на поверхні монокристалу кремнію. Крім того, в даному інтервалі температур спостерігалось зменшення кількості дефектів, таких як границі доменів та кількість сходинок.

Для дослідження зазначеного явища нами було проведено нагрів першого зразка, що відповідає 2-3 моношарам нікелю, до температури $1150\text{ }^\circ\text{C}$ продовж декількох хвилин та його подальшим охолодженням до кімнатної температури. Були отримані тунельні знімки морфології поверхні (рис. 1.21.а).

Температурне навантаження призвело до десорбції нікелю та часткового відновлення поверхні Si (111), як видно з рис. 1.21. Наступним етапом було отримання морфології поверхні при зміні знаку напруги до -2 В тієї ж області. На двох знімках (рис.1.21) можемо бачити реконструйовану поверхню кремнію на якій спостерігаються скупчення наночастинок приблизно однакової форми та розміру. Таке розташування є енергетично вигідним, адже при нагріванні поверхні кремнію відбувається рух дислокацій та площин.

Отже, наноострівці могли сформуватися на дефектах внаслідок переміщення площин. Оскільки при даному відпалі не спостерігалось повністю реконструйованої поверхні кремнію, можна зробити висновок, що взаємодія моношарових покриттів Ni з підкладкою є досить значною.

Наноутворення на поверхні кремнію мали досить невеликий розкид за розмірами та висотою (рис. 1.22). Довжина складала близько 1.21 нм , а висота наночастинок $\approx 0.12\text{ нм}$ (рис. 1.22 профіль 1), що відповідає розміру і висотам частинок які були отримані при нанесенні нікелю на монокристал кремнію продовж 1 с .

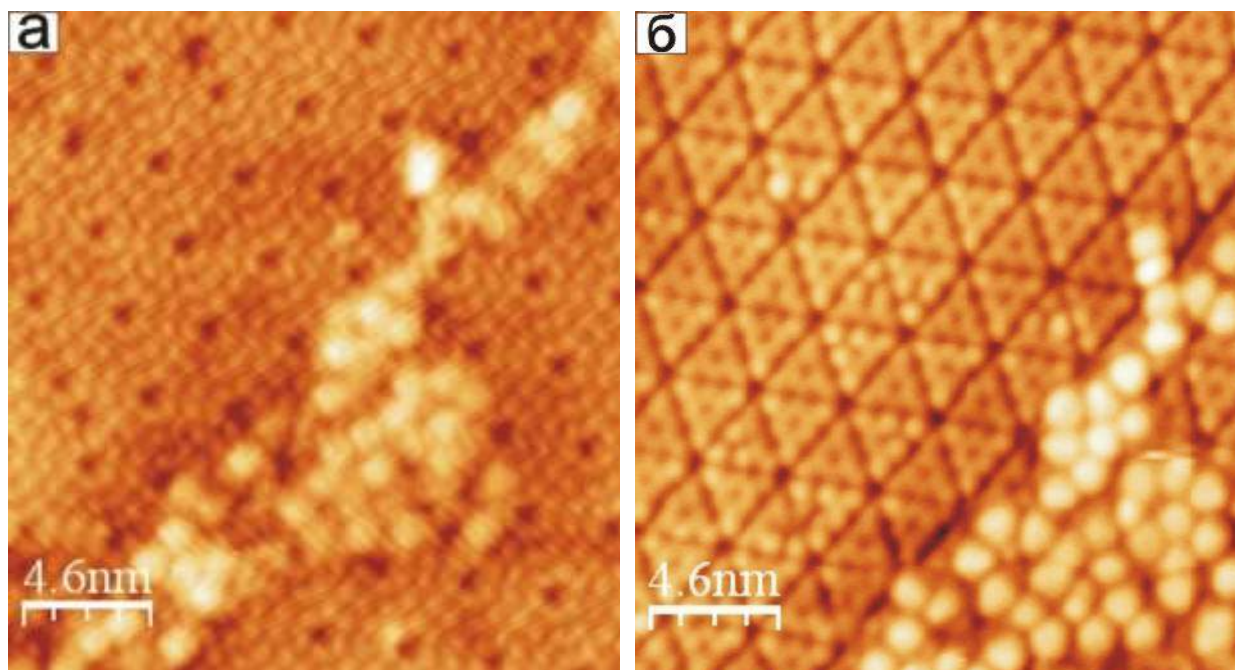


Рис. 1.21. СТМ зображення наноострівців Ni на поверхні монокристалу Si(111) після відпалу (при $T=1550\text{ }^{\circ}\text{C}$), які отримані при напрузі а) 2 В, б)- 2 В.

Скоріш за все, під час першого напорошення морфологія поверхні складалася з наночастинок нікелю, які були хаотично розподілені на поверхні, (характерно для рідких крапель металу), що сплющуються при зіткненні з підкладкою.

Після нагріву зразка до 1150°C та його подальшого охолодження до кімнатної температури, частинки нікелю сформувалися в острівці за рахунок температурного дрейфу площин монокристалу та, скоріше за все, як було описано вище, утворилася проміжна фаза NiSi_2 .

В цілому утворення силіцидів перехідних металів на монокристалічних поверхнях є важливою проблемою для мікроелектроніки. Серед багатьох цікавих технологічних властивостей можна відзначити їх важливість у зв'язку з утворенням кремній-силіцид границі розділу фаз в контакті Шотткі .

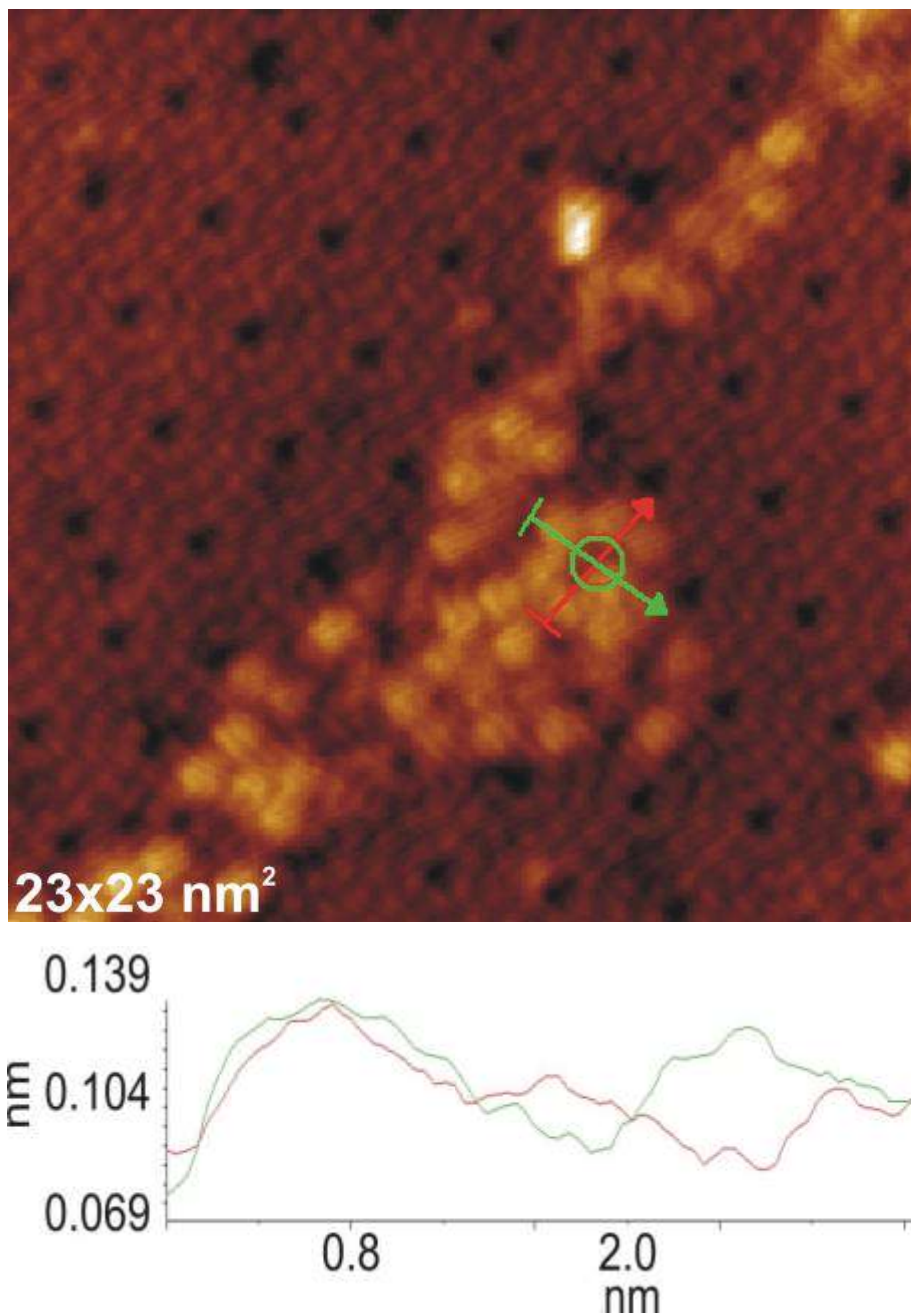


Рис. 1.22. Нанотворення нікелю на Si(111) при T=1150 °C.

1.4 Наноструктури індію на монокристалічній поверхні Si (111) і Si (110)

Зовсім інший механізм формування наноструктур реалізується при нанесенні індію на монокристалічні поверхні (111) і (110) кремнію (рис. 1.23). За малих часів нанесення (1-3 с) спостерігається формування в основному

сферичних кластерів індію. Крім цього, можна спостерігати кластери, близькі до прямокутної або шестикутної форми (рис. 1.23 а). Збільшення часу нанесення до 5 с призводило до формування шестикутних кластерів на поверхні безформених кластерних утворень (рис. 1.23). Крім цього, з наведеного рисунку видно позиціонування квадратних і прямокутних кластерів. Утворення кластерів правильної симетрії однозначно вказує на формування нанокристалів індію.

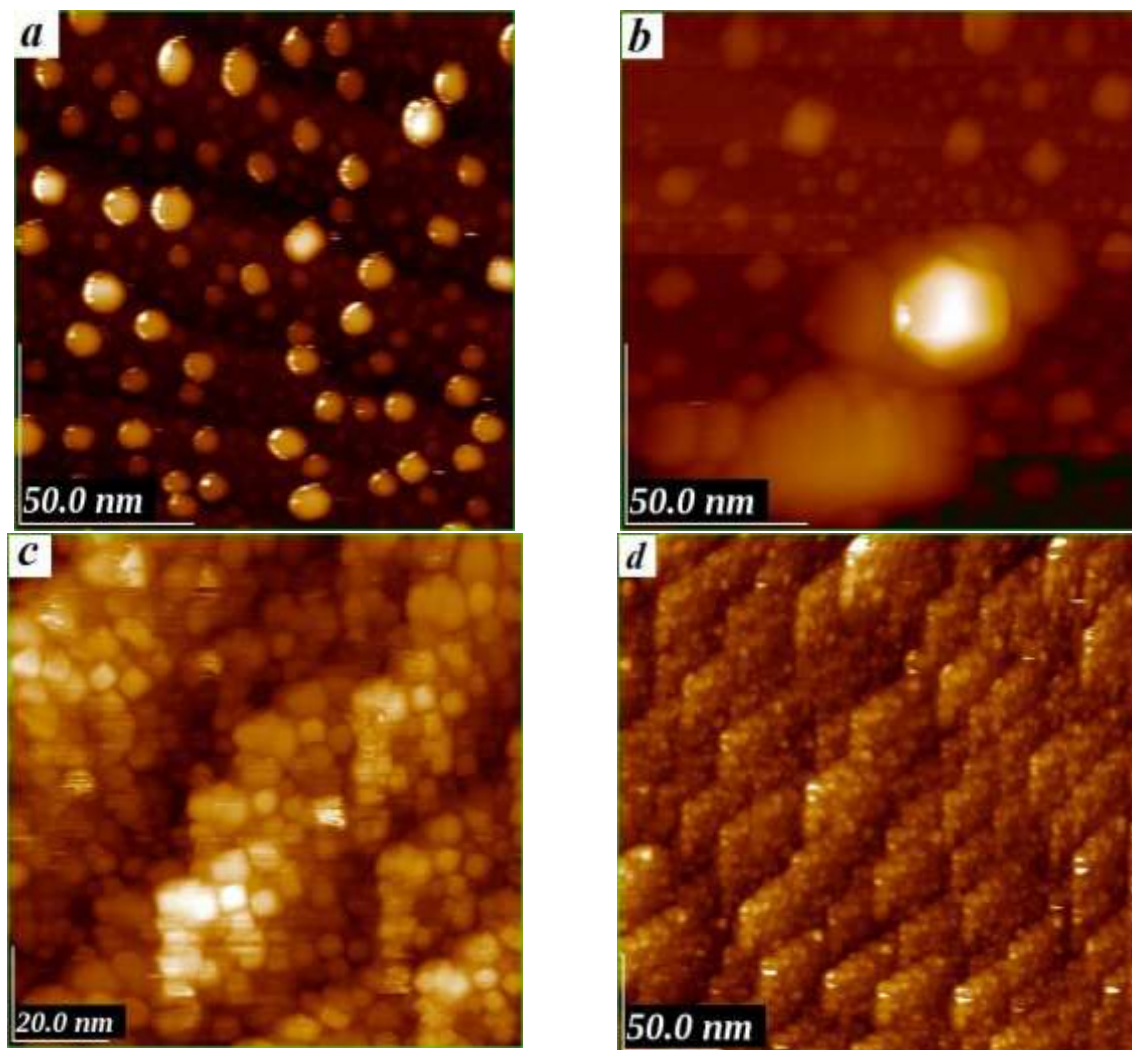


Рис. 1.23. Наноструктури індію на поверхні Si (111).

Індій, у порівнянні із золотом та міддю, має набагато меншу температуру плавлення — 156.6 °С. Застосовуючи ті ж технологічні параметри нанесення, що і для міді та золота, ми отримували у багато разів перегрітий розплав індію, що в

процесі нанесення на неохолоджувану поверхню монокристалічного кремнію призводило до згортання у кластери із зазначеною вище формою.

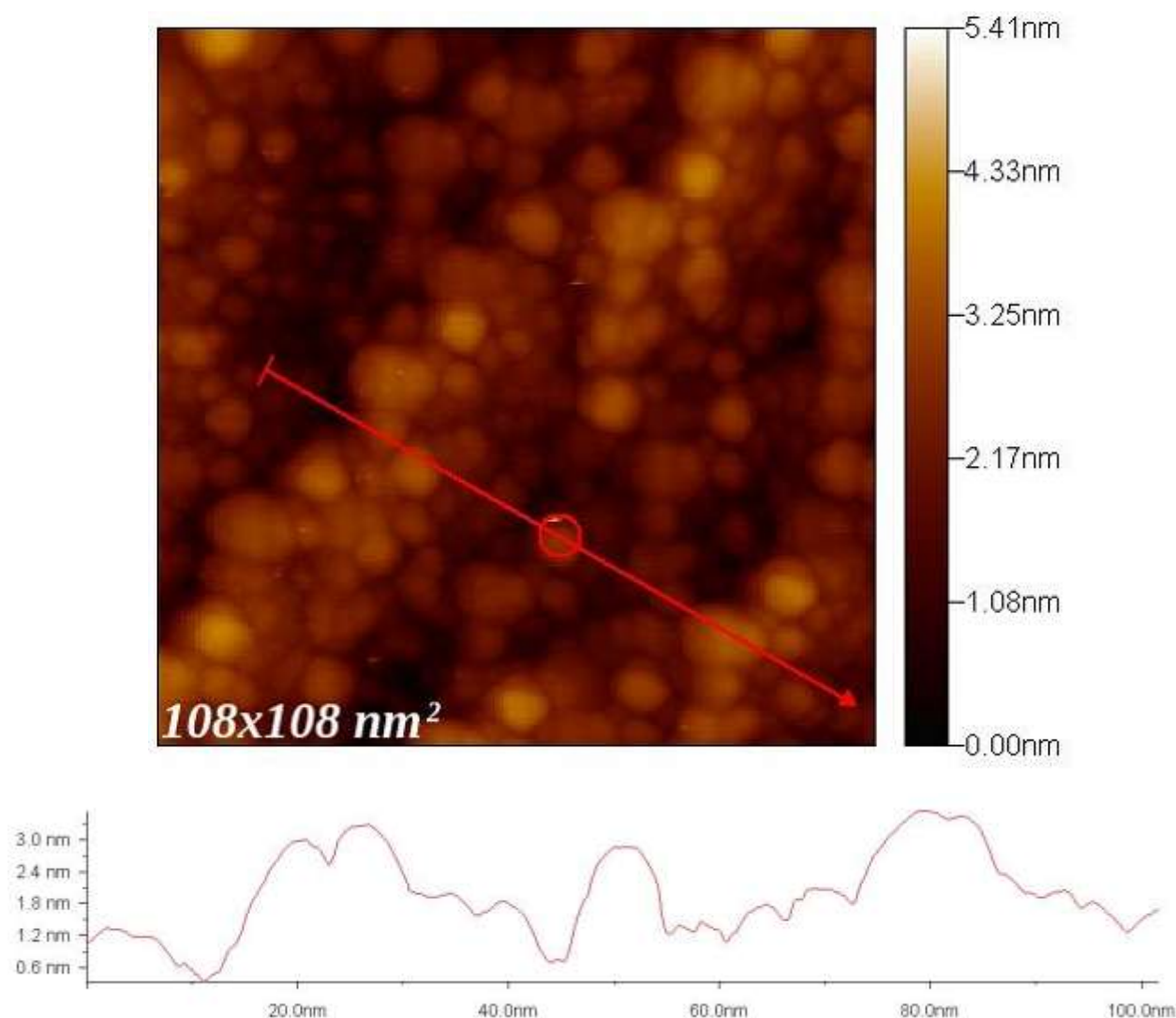
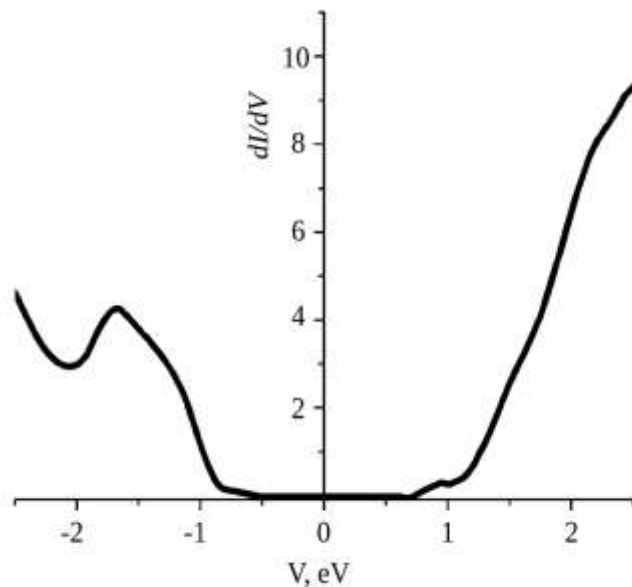


Рис. 1.24. Профіль нерівностей індію на поверхні Si(111).

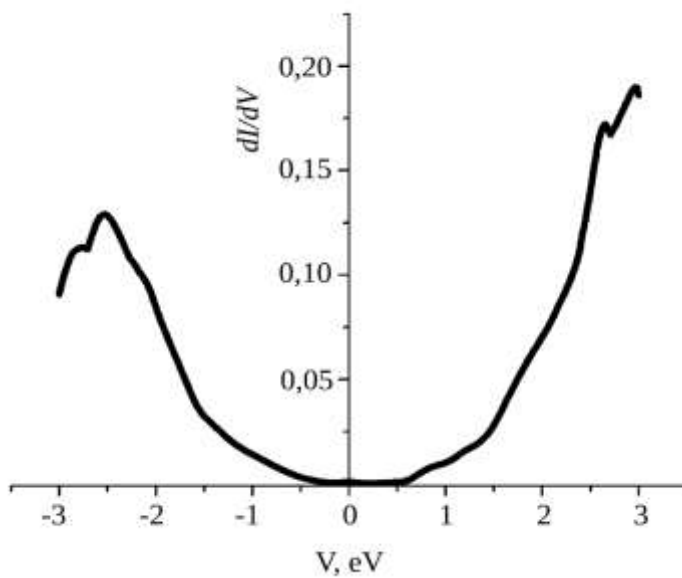
Подальше збільшення часу нанесення вище 5 с призводило до утворення грон з кластерів переважно кубічної форми (рис. 1.23 d). Розкид середнього розміру сторони таких кубічних утворень склав 4-5 нм.

Примітно, що профіль нерівностей для такого роду зразків характеризується розкидом висот від 0.6 до 3.0 нм (рис. 1.24). При цьому

спостерігається періодична субструктура рельєфу у вигляді ліній грон (рис. 1.23 д).



а)



б)

Рис. 1.25. Щільності електронних станів для областей рис. 1.23, а (окремий кластер) та рис. 1.23,д (суцільне покриття).

На рис. 1.25 наведені тунельні спектри для двох зразків. Крива на рис 1.25, а характеризує щільність електронних станів одного з кластерів, представленого

на рис. 1.23, а. Як видно, щільність електронних станів характеризує не зовсім металевий кластер, зважаючи на наявність деякої щілини на "рівні Фермі". Відтак, можна припустити, що в кластерах In із розміром ~ 10 нм не до кінця сформовані зони. Перехід до морфології поверхні з повністю заповненою гронами кластерів призводить до трансформації щільності електронних станів, наведеної на рис. 1.25, б. Крива щільності електронних станів значно ближча до такої у металічному In. Перші піки в області зайнятих станів характеризують p -стани індію. Якщо для окремого кластера вони мають вузький пік і локалізовані на ~ 1.8 еВ, то при переході до покриття цей максимум зсувається в область високих енергій зв'язку і має майже ненульове значення в області нульових енергій зв'язку. Область вільних станів має ті ж тенденції трансформації кривої станів.

1.5 Тунельна спектроскопія наноструктур металів

Вольт-амперні характеристики (ВАХ) тунельних спектрів металевих наноструктур отримані за допомогою тунельного мікроскопа JSPM-4610. В процесі тунелювання брали участь електрони, які мають різні енергії (з зони провідності, валентної зони і локалізованих станів). Отримані за допомогою скануючого мікроскопа ВАХ тунельного контакту з поверхнею в довільній точці дозволяють досліджувати локальні електричні властивості. Вираз для тунельного струму в наближенні квазінеперервного спектру електронів в певній точці r_0 на поверхні зразка може бути представлено в наступному вигляді:

$$I(r_0, U) \approx \int_0^{eU} \rho_T(E) \rho_S(r_0, E) D(r_0, E) dE \quad (1.2)$$

де $D(r_0, E)$ — прозорість потенціального бар'єру, $\rho_T(E)$ — щільність електронних станів зонду, $\rho_S(r_0, E)$ — щільність електронних станів зразка в точці r_0 .

Таким чином, тунельний струм являє собою згортку щільності станів зонда і зразка. У припущенні, що щільність станів поблизу рівня Фермі в металі зонда практично є постійною величиною, вираз для струму наведений вище можна записати у вигляді:

$$I(r_0, U) \approx \int_0^{eU} \rho_s(r_0, E) dE \quad (1.3)$$

У цьому випадку залежність тунельного струму від напруги визначається, в основному, щільністю станів в енергетичному спектрі зразка. На практиці величину $\rho_s(r_0, E)$ оцінюють за величиною похідної тунельного струму по напрузі:

$$\rho_s(eU) \approx \frac{\partial I}{\partial U}. \quad (1.4)$$

Тому, тунельна вольт-амперна характеристика відображає число електронних станів і їх розподіл в енергетичному спектрі зразка.

На рис. 1.26 представлені спектри тунельної спектроскопії, розрахункові дані щільності електронних станів методом ТФЩ (теорії функціоналу щільності, пакет *Wien2k*), а також дані УФС (ультрафіолетової спектроскопії) моношарів золота на поверхні кремнію.

Порівняльний аналіз даних про щільності електронних станів зайнятої та вільної частини валентної смуги показує гарне узгодження наведених методів. Спостерігаються більш істотні відмінності в кривих щільності електронних станів масивного зразка і моношару золота. При цьому в області зайнятих станів від -4.0 до \sim -1.0 еВ для моношару видно чіткий збіг піків кривої експериментальних даних і отриманої методом ТФЩ.

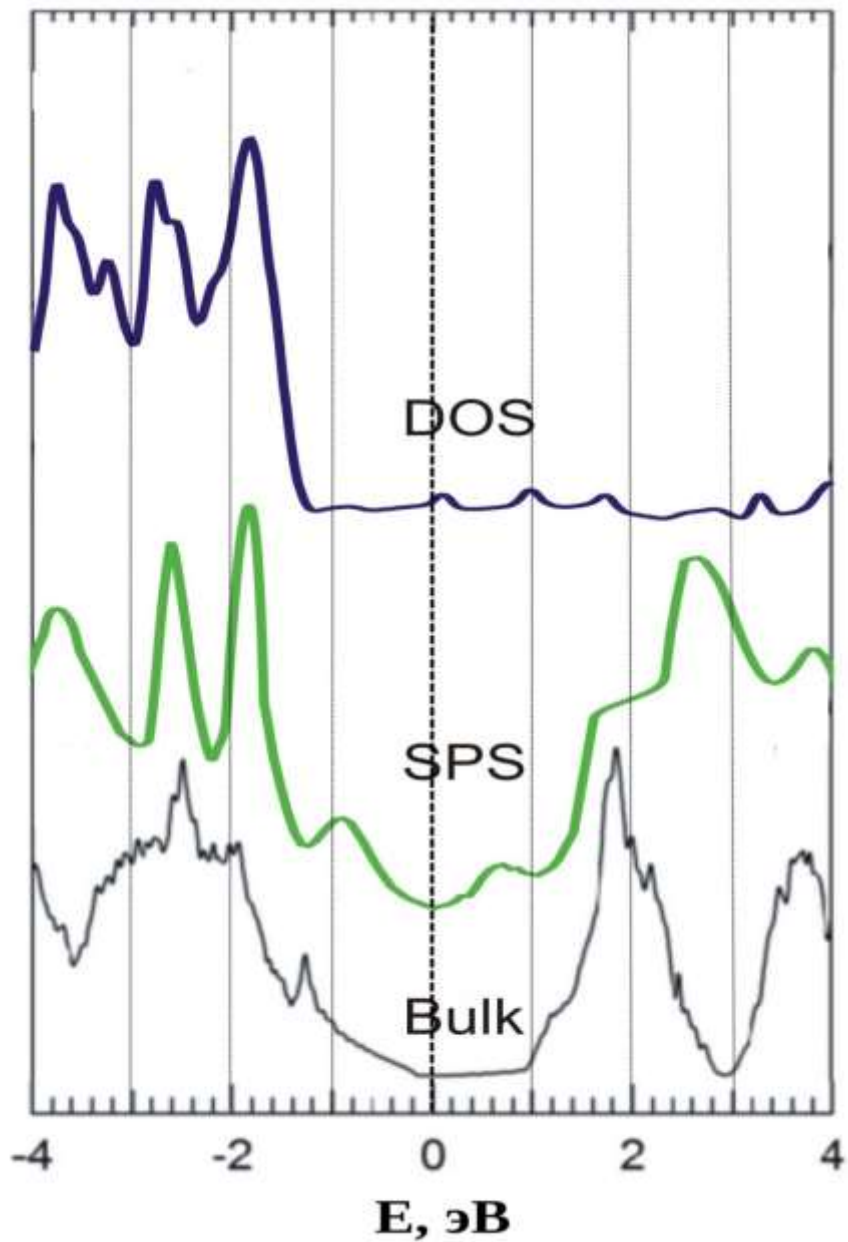


Рис. 1.26. Повна щільність електронних станів наночарів і масивного золота:
 DOS - квантовомеханічні розрахунки 1 моношару (МШ) золота,
 SPS - тунельна спектроскопія 1 МШ золота,
 РФС - масивного куска золота (РФС - рентгенівська фотоелектронна спектроскопія).

РОЗДІЛ 2. НАНОСТРУКТУРИ Cu та Au НА МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОВЕРХНЯХ InSe та GaSe ПРИ ЇХ ТЕРМІЧНОМУ НАНЕСЕННІ

Дослідження процесів формування наноструктур міді і золота при їх термічному нанесенні на монокристалічні поверхні напівпровідників є актуальним не тільки з фундаментальної точки зору, оскільки дозволяє отримати інформацію про принципи організації металевих наноструктур, зокрема, металевих однокомпонентних, а й з практичного боку. Сьогодні, наноструктури благородних металів використовуються в багатьох споживчих технологіях, які експлуатують їх фізичні властивості, зокрема, оптичні, електропровідні, антибактеріальні та ін. При варіюванні термодинамічних параметрів ріст плівок може не зовсім відповідати відомим механізмам, що описані в роботі [11].

У даному розділі досліджені морфологічні особливості формування нанорельєфу Cu, Ag і Au на поверхнях монокристалів InSe та GaSe при термічному випаровуванні.

2.1 Зондова мікроскопія та спектроскопія площини (0001) InSe

На рис. 2.1 наведено зображення СТМ поверхні монокристала InSe (0001). Монокристал InSe є ван-дер-ваальсовим, тобто в кристалі існує слабкий ван-дер-ваальсовий зв'язок між шарами. Згідно баз структурних даних, сталі ґратки InSe рівні $a = 0.40$ нм, $b = 0.40$ нм, $c = 4.0$ нм, довжини зв'язків In-In складають 0.280 нм, а In-Se 0.269 нм. Загальна товщина шару, що визначається відстанню Se-Se в напрямку перпендикулярному поверхні становить 0.536 нм. Відтак, спостережувані на рис. 2.1 міжатомні відстані 0.45 нм характеризують відстані між атомами селену на поверхні шару.

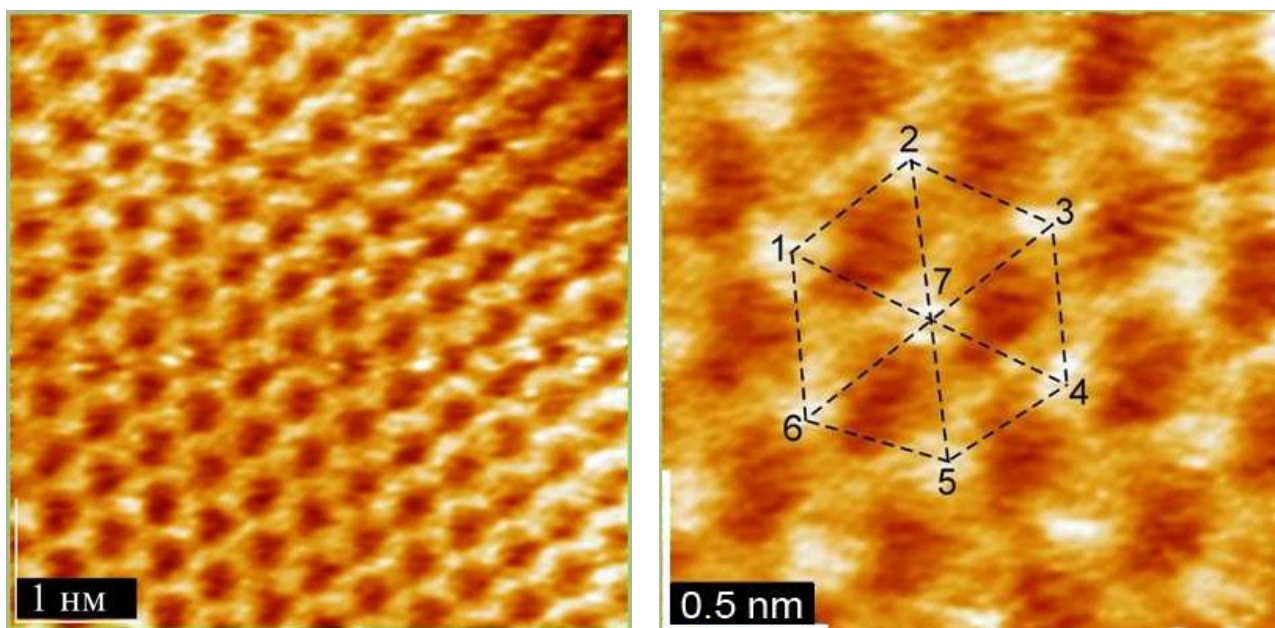
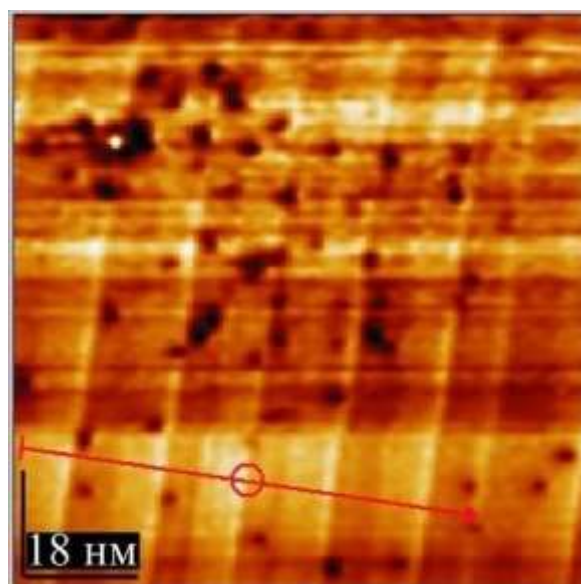
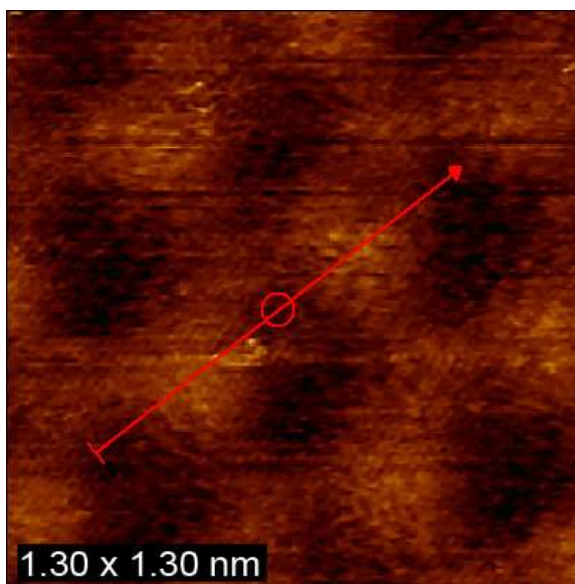


Рис. 2.1. СТМ зображення поверхні монокристалів InSe (0001)

Вертикальний профіль атомарно чистої поверхні InSe (0001) наведено на рис. 2.2 *а*. Його аналіз показує, що перепади висот становлять ~ 0.05 нм, що пропорційно з радіусом атома. Спостережувані топологічні розміри атомів знаходяться в межах 0.1 нм (рис. 2.1).

Нестабільність термодинамічних параметрів під час синтезу для деяких зразків монокристалів призводить до наявності на поверхні границь двійникування (рис. 2.2 *б*). Границі двійникування мають особливість в щільності електронних станів з висотою ~ 0.15 нм. На наведеному рисунку спостерігається кілька паралельних границь двійникування з майже однаковою відстанню між ними.

Як видно з рис. 2.2, в процесі такого росту кристалів утворюється також ряд точкових дефектів приблизно однакового розміру з діаметром до 2.0 нм. Методом тунельної спектроскопії нами було показано, що характер поведінки даних дефектів близький до квантових точок, що, мабуть, і забезпечує їх довготривалу стійкість.



a)

б)

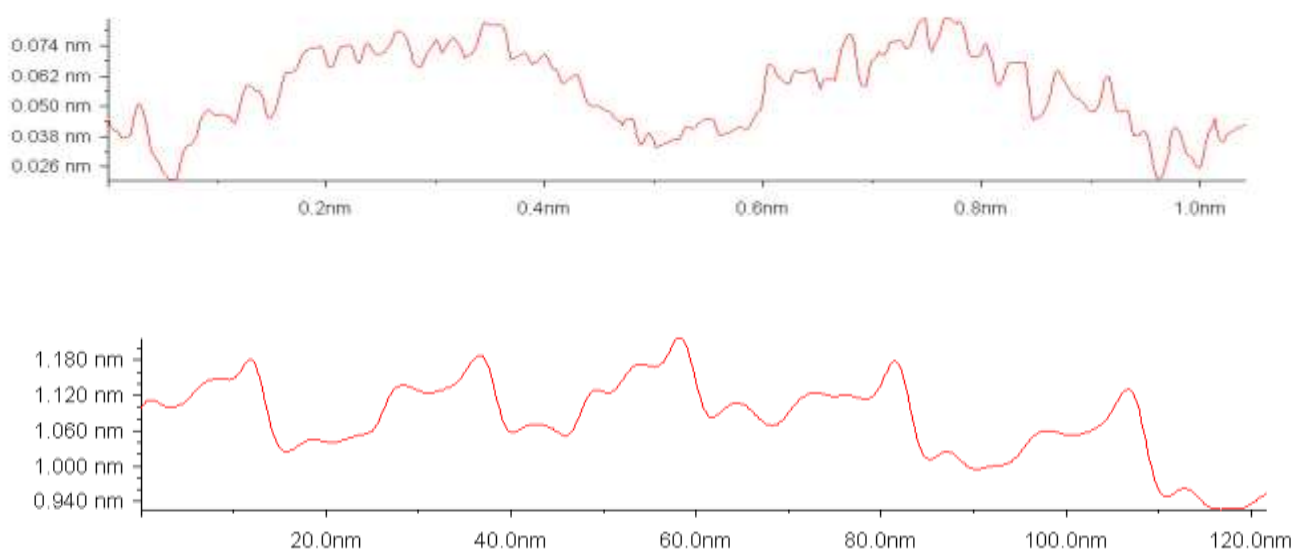


Рис. 2.2. Профілі поверхні монокристалу InSe (0001):

a) СТМ зображення окремих атомів;

б) СТМ зображення границь двійникування та профіль поверхні.

Вольт-амперна характеристика тунельного переходу наведена на рис. 2.3 а. Оскільки криві ВАХ виходили досить гладкими, то автори обмежилися лише першою похідною при отриманні кривих повних щільностей зайнятих і вільних станів монокристалів InSe. Ширина забороненої зони атомарно чистої поверхні монокристала InSe (0001), виміряна методом тунельної спектроскопії

продемонструвала відхилення ~ 0.2 eV від інших методів (~ 1.4 eV проти ~ 1.2 eV), що обумовлено поверхневим ефектом. Основний пік в області зайнятих станів (~ 1.0 eV) відображає, судячи з усього, $5p$ -стани індію. Область вільних станів без додаткових досліджень важко інтерпретувати.

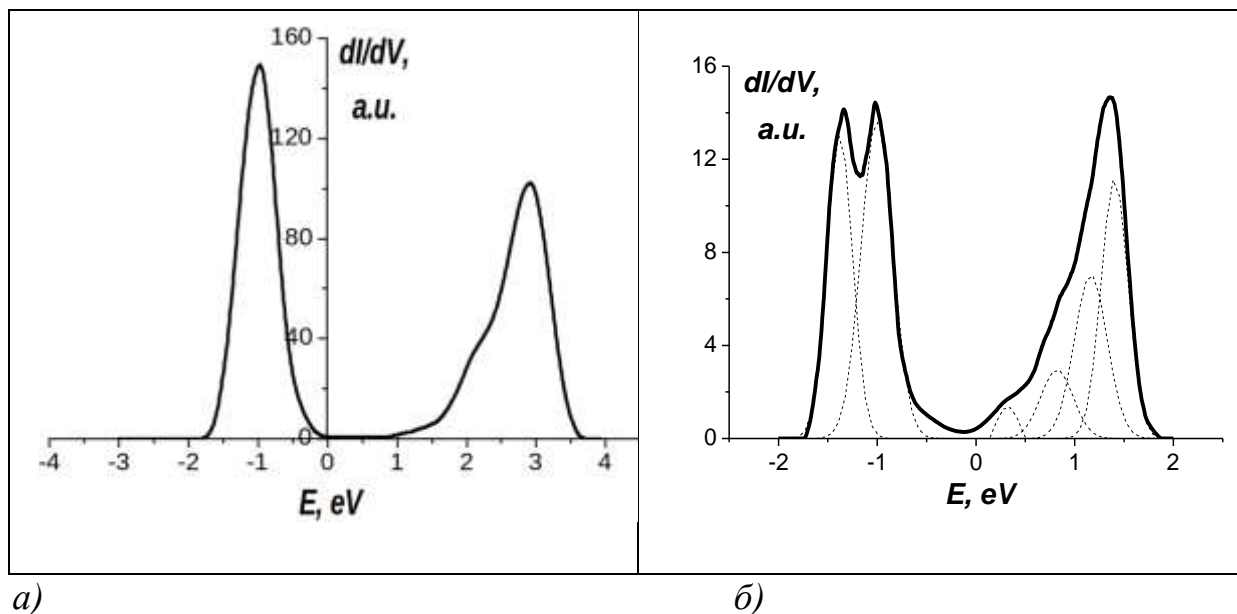


Рис. 23. Спектри тунельної спектроскопії InSe (0001) при *a)* кімнатній температурі та *б)* 77 К.

Досить цікавими були спектри тунельної спектроскопії, отримані при низьких температурах. Так при температурі рідкого азоту на поверхні монокристала InSe (0001) відбуваються істотні зміни. В області зайнятих станів поряд з основним піком на -1.0 eV з боку високих енергій зв'язку з'являється додатковий пік приблизно такої ж інтенсивності. Ширина лінії тунельної спектроскопії InSe (0001) на -1.0 eV при кімнатній температурі дорівнює 0.6 eV, а аналогічної компоненти розкладання (рис. 2.3 б) 0.3 eV. Відтак, при низьких температурах відбувається звуження ліній і, як наслідок, в експерименті ми спостерігаємо розщеплення лінії на дві компоненти, відстань між піками яких також становить 0.3 eV. Спостерігається також істотне зменшення відстані між першими максимумами в області зайнятих і вільних станів. При кімнатній

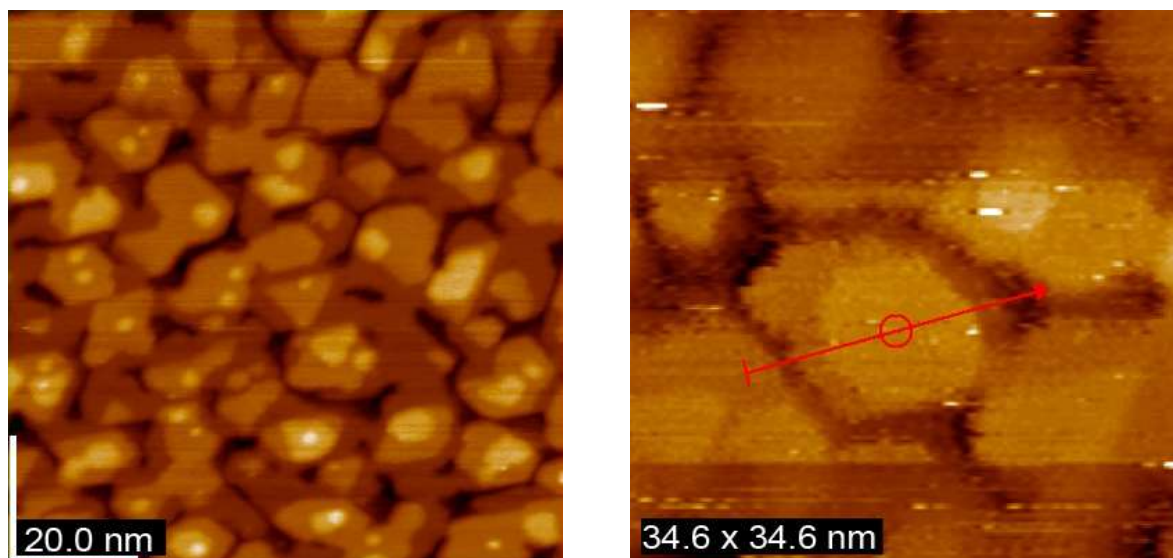
температурі воно становить 4.0 eV , а при криогенних температурах 2.4 eV . Відбувається істотне наближення вільних станів до зони зайнятих станів. Можна припустити, що при низьких температурах інтенсивніше відбувається утворення поверхневих Таммовських електронних станів. Судячи з усього, енергетичний рівень в області вільних станів близько 0.4 eV (низькоінтенсивна компонента розкладання) є рівнем Шоклі. В цілому крива щільності вільних електронних станів зберігає свою форму з деяким просіданням в бік області зайнятих станів і зменшенням протяжності.

2.2 Наноструктури золота на поверхні монокристалу InSe, отримані методом термічного нанесення

Геометрично правильні структури Au на поверхні монокристала InSe представлені на рис. 2.4. Варіюванням параметрами нанесення, а саме, часом нанесення, відстанню від кювети до зразка, тиском в камері, температурою розплаву кювети можна отримувати різні наноструктури золота, деякі з яких наведено нижче. На відміну від поверхні монокристала кремнію, на поверхні монокристала InSe спостерігається топографування лусочок золота на однаковій висоті, а не їх нашарування - рис. 2.4, а.

Утворюються шестикутні структури (рис. 2.4, б) із середнім розміром по діагоналі до 15 нм. Наведений профіль шестикутних утворень характеризується кількома шарами. Як видно, верхній шар є моноатомним. У порівнянні з Si (111) на поверхні InSe важко отримати об'ємні пірамідальні структури. Рис. 2.4 а демонструє впорядковані структури на поверхні (0001) InSe, які зустрічаються найчастіше. Спостерігаються переважно трикутні і шестикутні структури. Даний факт корелює з утворенням кристалографічної площини золота (111). Іноді можна спостерігати п'ятикутні утворення, що характерно для росту в умовах, далеких від рівноважних. Наявність осі п'ятого порядку свідчить про можливий ріст квазікристалів. Найбільш поширеним морфологічним мотивом була картина, представлена на рис. 2.5. Існування чітких меж між кластерами вказує на

наявність суттєвої поверхневої енергії кластерів. Характерний розмір кластерів перебуває в межах до 20 нм. Параметр дисперсності таких структур можна віднести до монодисперсних систем.



a)

б)

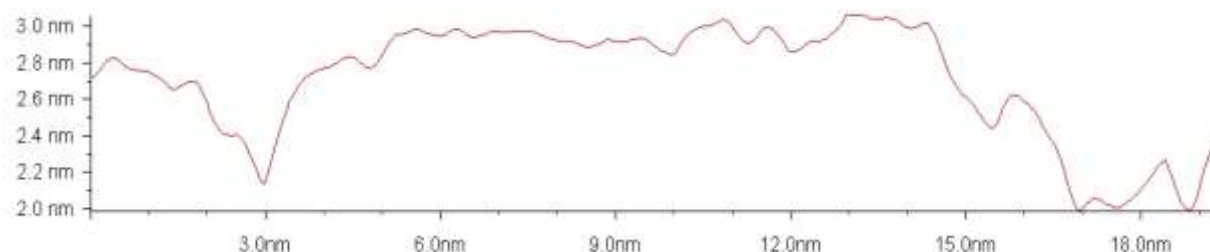


Рис. 2.4. Наноструктури золота на поверхні монокристалла InSe.

Відтак, вакуумне термічне нанесення золота (без охолодження зразка і інертних газів) на поверхню монокристалла InSe (0001) при одних і тих же умовах нанесення демонструє різні механізми осадження з атомарної металевої газової фази. Характерний майже моноmodalний розкид розмірів кластерів. За умови утримання стабільними термодинамічних параметрів на поверхні монокристалла InSe (0001) можна стійко отримувати вищеописані моношарові структури золота.

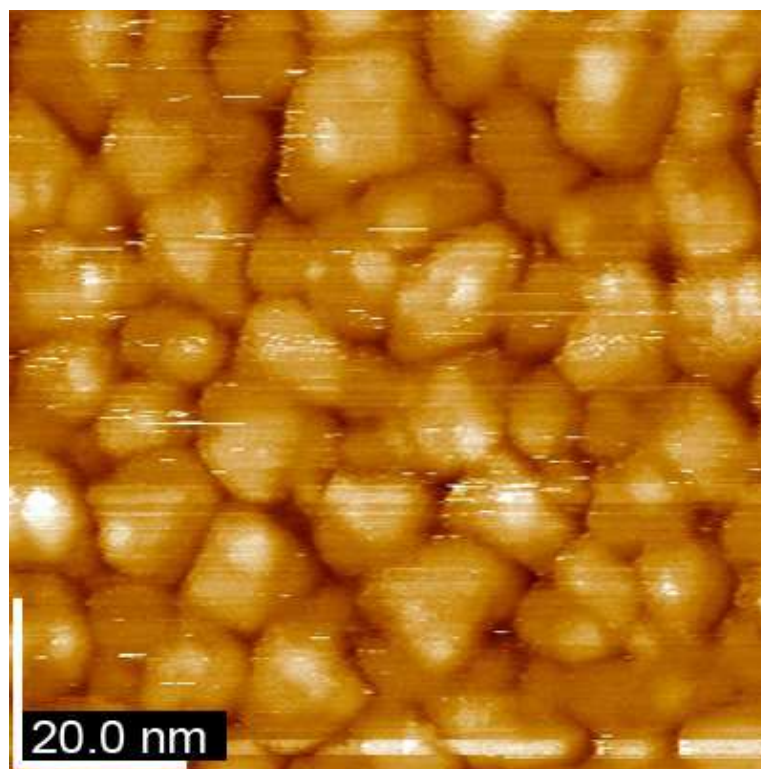


Рис. 2.5. Характерний фрагмент рельєфу Au на поверхні монокристалу InSe.

2.3 Наноструктури золота на поверхні монокристалу GaSe, отримані методом термічного нанесення

Після напилення за допомогою тунельного мікроскопа були отримані знімки поверхні золота на (0001) GaSe (рис. 2.6). Ландшафт поверхні характеризувався нерівностями до 1.0 нм, що свідчило про майже рівномірне нанесення наночастинок золота на поверхню. Кластери, в цілому, випадковим чином орієнтовані на поверхні, при цьому вони мали розкид розмірів до ~18.0 нм (рис. 2.6 б). Через повне заповнення всієї поверхні напилення кластерами можна зробити висновок, що перколяційний ефект настає вже після першого напилення.

Спостерігалися області, в яких на вершинах кластерів формувалися рівні площинки, іноді у вигляді моношарів (рис. 2.6, а). Топологічні розміри таких моношарових областей не перевищували 10.0 нм. Відтак, ріст кластерів золота з

атомарної фази в кінцевому результаті завершується утворенням моношарових структур у верхній частині кластерів.

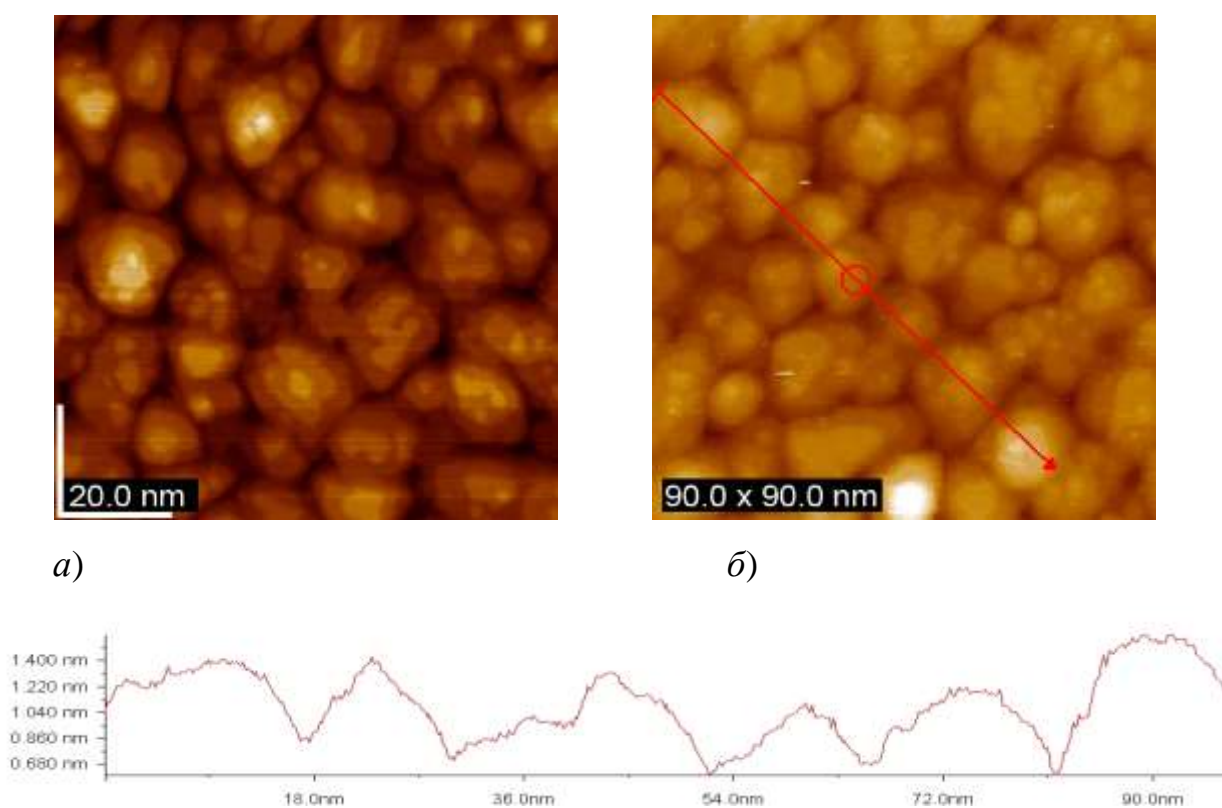


Рис. 2.6. Кластерні структури золота на поверхні монокристала (0001) GaSe.

При повільному рості наноструктур золота (більше 5 с), кімнатній температурі та тиску не нижче 10^{-7} Па формуються грона з продовгуватих кластерів золота (рис. 2.7). Характерною морфологічною особливістю таких утворень є спостережувана "текстурованість" грон. Відтак, в таких технологічних умовах золоту вигідніше формування продовгуватих кластерів із подальшим об'єднанням їх в грона. Причину цієї текстурованості важко визначити, хіба що припустити, що через вертикальне розташування зразка під час нанесення могла позначитися сила тяжіння. Оскільки продовгуватість є результатом росту металевих грон з газової атомарної фази, а не деформація рідкої краплі, то попередня теза може бути ґрунтовною тільки за умови, що грона в процесі росту було рідиною.

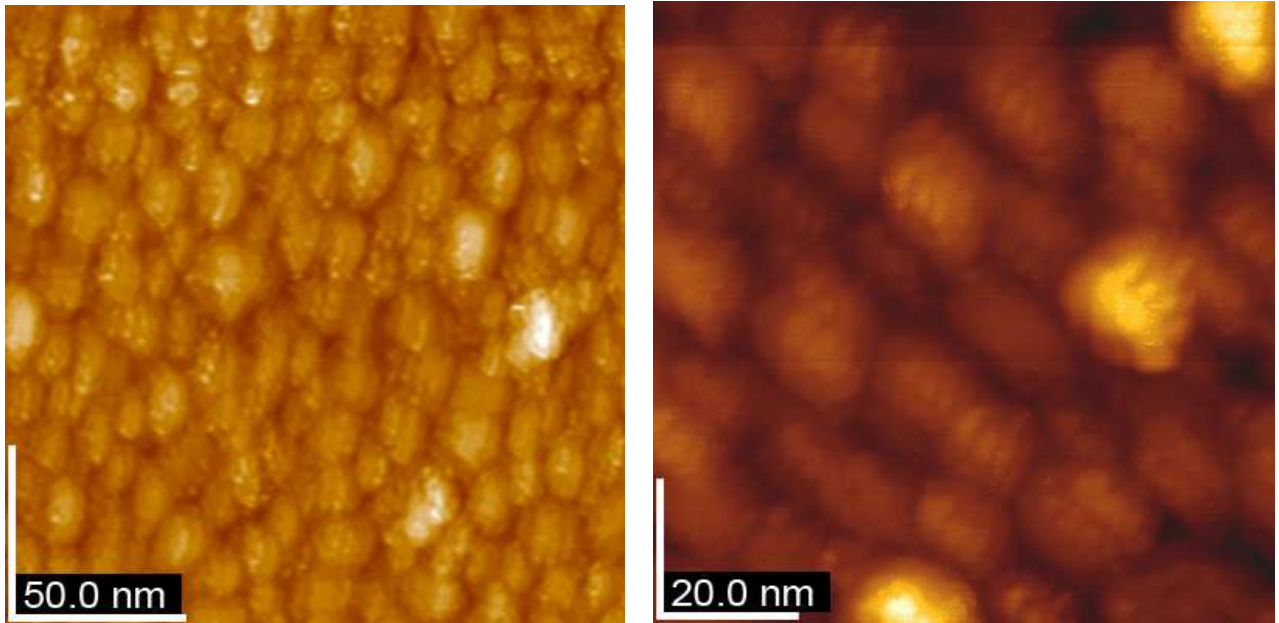


Рис. 2.7. Грона з кластерів золота на поверхні монокристала GaSe.

2.4 Нанорельєф міді на поверхні монокристала InSe (0001) після термічного нанесення

Як видно з рисунка 2.8, при часах нанесення більше 5 с, усі кластери мають продовгувату форму і сформовані з наночастинок. Поздовжні розміри частинок знаходяться в межах до 50.0 нм, а поперечні до 25.0 нм. Спостерігається суттєве впорядкування кластерів за обраним напрямком. Такий "текстурований" характер нанорельєфу визначається початковими процесами зародження і росту, судячи з усього, в умовах гравітації. Оскільки ріст відбувався протягом декількох секунд, що не повинно було привести до градієнту температур на поверхні інтерфейсу, то теза про вплив гравітаційної складової може мати місце. Такого роду текстуровані структури виходять при магнетронному нанесенні діелектричних структур, де є значні електромагнітні поля.

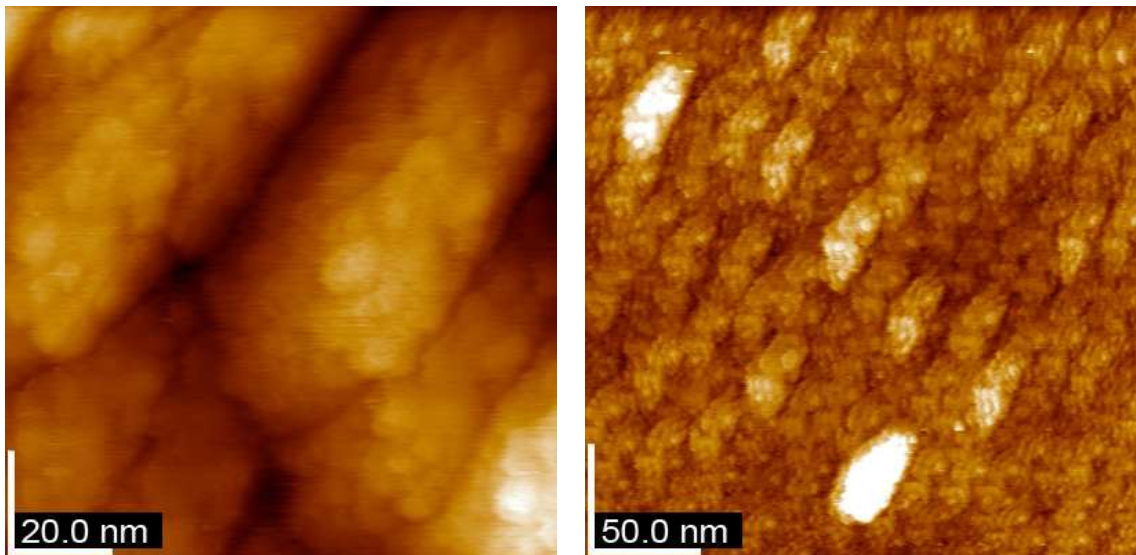


Рис. 2.8. Тунельно-мікроскопічний знімок поверхні міді на InSe (0001).

За часів нанесення до 2-3 с були отримані наноструктури міді, наведені на рис. 2.9. Спостережувана витягнутість кластерів і їх орієнтація в заданому напрямку визначається, швидше за все, зовнішнім впливом під час нанесення. Як уже згадувалося вище, це може бути пов'язано з гравітаційним впливом на краплі, які під час росту можуть перебувати в рідкому стані. При малих потоках атомів металу на поверхню формуються майже сферичні кластери міді, для яких спостерігається чітка тенденція до утворення лінійних наноструктур. Швидше за все, мозаїка кластерів міді має характер самовпорядкування (рис. 2.9 в, г). Частина з кластерів має квадратну форму, що свідчить про утворення нанокристалів міді з середнім розміром сторони до 5 нм (рис. 2.9, б).

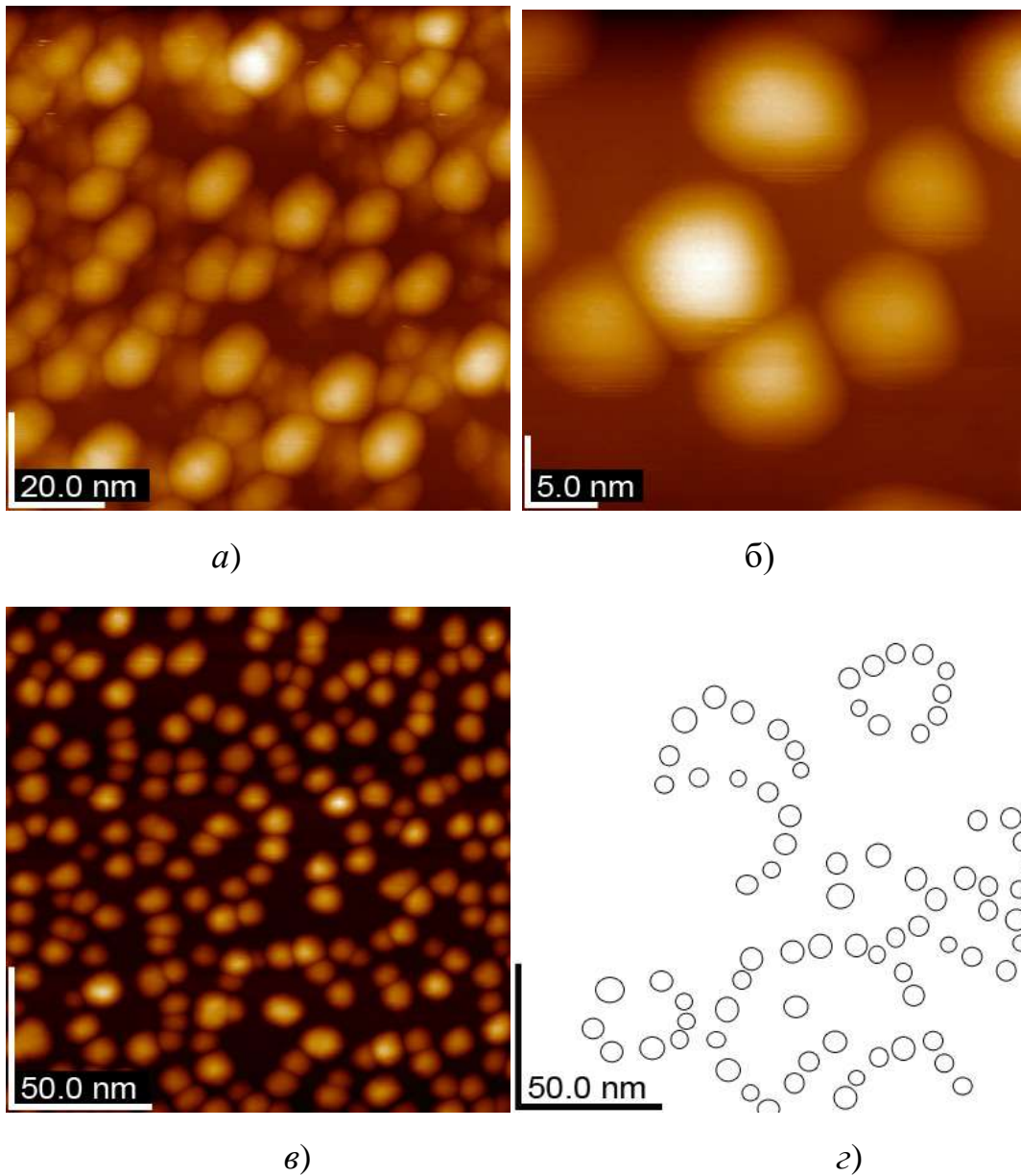


Рис. 2.9. Кластерно-лінійні структури міді на поверхні (0001) InSe:

- а) - повне покриття поверхні кластерами;
- б) – утворення нанокристалів кубічної форми;
- в) – лінійне впорядкування кластерів міді;
- г) – лінії впорядкування.

ВИСНОВКИ

Експериментально та теоретично досліджено механізм формування наноструктур благородних металів, нікелю та індію на поверхнях монокристалу кремнію Si (111) та Si (110) при багатостадійному термічному нанесенні. Досліджено картини нанорельєфу поверхні на кожному етапі напорошення та зафіксовані основні стадії морфологічної трансформації. Ріст металевих структур на напівпровідниковій підкладинці без її охолодження та наявності в робочому об'ємі інертних газів призводить до складних механізмів зародження та росту наноструктур Cu, Ag та Au, які відрізняються від загальновідомих механізмів. Змінюючи технологічні параметри нанесення можна отримати досліджені в роботі різноманітні картини самовпорядкованих наноструктур із дуже чіткими та правильними геометричними формами.

Показано, що при термічному нанесенні золота на поверхню монокристалу кремнію Si (111) 7x7 початкова стадія наноутворень золота носить фрактальний характер. Подальший механізм росту полягає в утворенні конгломератів із наночастинок із перетворенням їх в еліпсоїдальні частинки з кінцевим формуванням голкоподібних нанокристалів. Наступна стадія трансформації голкоподібних нанокристалів характеризується утворенням кристалографічних площин.

Вперше отримані самовпорядковані гексагонально-пірамідальні наноструктури міді та золота, бічна поверхня яких сформована моношаровими сходинками росту піраміди, кожна з яких має протяжність ~ 3 нм відносно початку росту попередньої площини.

Механізм формування гексагонально-пірамідальних структур золота та міді визначається особливостями поведінки електронної густини на краях моноатомної сходинки росту. Крайні атоми площин мають значно більш високий енергетичний стан і тому як наслідок ріст кожної наступної моноатомної площини починається не від краю площини, а з характерної відстані ~ 3 нм від

неї. Відстань ~ 3 нм забезпечує релаксацію неоднорідностей щільності електронних станів на такій відстані, що і визначає пірамідальну форму утворень.

Симетрія поверхні інтерфейсу монокристалічної площини Si (111) 7×7 є детермінуючою в механізмі росту гексагонально-пірамідальних структур міді та золота. Висота гексагонально-пірамідальних структур міді та золота детермінована лінійними розмірами шестикутників основи піраміди та характерною відстанню відступу початку росту наступної шаблони піраміди (~ 3.0 нм), що визначає характерну висоту піраміди в інтервалі від 2.0 до 3.0 нм.

Самовпорядковані гексагонально-пірамідальні наноструктури золота та міді при вакуумному термічному нанесенні формуються лише на Si (111) площині, тоді як для площини Si (110) спостерігаються лише моношарові гексагональні утворення.

За умов близьких до рівноважних були отримані лусочкові моношарові структури золота. Самозбірка лусочок здійснюється за рахунок двох механізмів — атомів, які осіли на зразок, через механізм теплового дрейфу та потоку атомів від розплаву, який не до кінця загоює вакансії. Наявність точкових дефектів в ламелях визначається необхідністю мінімізації енергії.

Методами зондової мікроскопії та спектроскопії показана можливість вільного існування моношарових структур благородних металів без інтерфейсу. Агломерації наночастинок золота в процесі термічного напилення і при "мокрому" хімічному синтезі показують однакоvu картину нанорельєфу з утворенням грон з декількох кластерів.

Виявлені трансформації нанорельєфу плівки поверхні золота після бомбардування кластерами різного розміру описуються квантоворозмірним ефектом, що визначає різний агрегатний стан нанокластерів золота – твердий чи рідкий.

Срібло, осаджене термічним способом за один цикл напорошення при кімнатній температурі у високому вакуумі, може утворювати атомарні 2D кластери. Наноутворення можуть мати вигляд правильних шестикутників, які складаються з кількох моношарів срібла. При цьому спостерігається

самоорганізація наноструктур правильної форми. При підвищенні температури зразка до 300 °С відбувається зміна морфології поверхні, при цьому кількість шарів срібла зменшується та спостерігається майже повне покриття поверхні. При збільшенні температури до 450 °С, має місце десорбція срібла. Утворення ефекту "ковдри" описується механізмом електронного вирощування.

Встановлено слабку взаємодію моношарових покриттів Ag із підкладкою, що при незначному прогріві (580 K) дозволяє очищувати монокристалічну поверхню від металу із відтворенням реконструйованої поверхні Si (111) 7x7. Запропонований метод можна використовувати для захисту монокристалічних поверхонь від руйнування.

Атомарно пласка плівка Ag не може бути отримана на напівпровідниковій підкладці монокристалу Si (111) за допомогою термічного нанесення при кімнатній температурі. Відбувається утворення 2D кластерних утворень, прогрів яких при кількох сотнях градусів Цельсія призводить до їх консолідації в атомно рівне покриття поверхні. Трансформація "двовимірних" границь зерен при відпалі призводить до появи топологічних неоднорідностей глибиною до 0.04 нм.

Досліджено механізм формування нанорельєфу нікелю на поверхні Si (111) при термічному випаровуванні в вакуумі. Після першого циклу нанесення (1 с) нікель формує атомарні острівці висотою близько 0.11 нм. Збільшення в три рази часу нанесення приводило до перколяційного ефекту, при цьому наночастинки нікелю повністю покривають кремнієву підкладку. При збільшенні часу напорошення до 5 с спостерігається збільшення висоти наночастинок майже в два рази, при цьому поздовжні та поперечні розміри залишилися майже без суттєвих змін.

Симетрія кластерних утворень 3d-металів при вакуумному термічному нанесенні на реконструйовану поверхню Si (111) повторює симетрію підкладки. Нанесення нікелю (без охолодження зразка та інертних газів) на поверхню монокристалу Si (111) 7x7 з подальшим відпалом приводить до утворення кластерів NiSi₂ з характерним розкидом за розміром навколо 1.0 нм та областю локалізації вздовж границі двійникування.

Встановлено механізм впорядкування наноструктур нікелю на монокристалічних поверхнях. Визначальним фактором виступають границі двійникування, які ініціюють утворення лінійних наноструктур нікелю.

Встановлені нанотрибологічні параметри субшорсткості R_a , R_q , R_{zjis} , R_z , S_{ratio} для трансформованих поверхонь нікелю і благородних металів, та їх залежності від технологічних параметрів нанесення. При багатостадійному нанесенні має місце зростання розміру кластерів при загальному збереженні тенденції зростання максимальної різниці між виступами та впадинами.

Досліджено морфологічні особливості поверхні індію при його термічному нанесенні на поверхню Si (111) і Si (110). Спостерігається утворення кластерів правильної кубічної форми, що свідчить про формування нанокристалів індію. Встановлена трансформація щільності електронних станів In від окремого кластера (розміром ~ 10 нм) на поверхні Si (111) до гронового покриття поверхні монокристала з товщиною покриття не більше 30 - 40 нм, що характеризується відсутністю ширини забороненої зони для масивного зразка.

Розроблена технологія отримання моно- та багат шарових наноструктур металів Cu та Au на поверхнях монокристалів InSe та GaSe. Встановлено, що через незмочуваність поверхні монокристалу InSe наночастинки благородних металів, як правило, отримуються у вигляді сферичної форми.

Досліджено механізм формування нанорельєфу міді і золота на ван-дер-ваальсових поверхнях напівпровідникових монокристалів. Вакуумне термічне нанесення Cu і Au (без охолодження зразка і інертних газів) на поверхню монокристала InSe (0001) при одних і тих же умовах нанесення демонструє різні механізми осадження з атомарної металевої газової фази. Для міді характерний мономодальний розкид розмірів кластерів, в той час як для золота формуються моношари лускатої структури.

Встановлено особливості формування наноструктур з частинок Cu та Au та вивчено механізми їх агломерації і утворення конгломератів. Встановлено, що при досягненні кількості напилених частинок на поверхні деякого критичного значення, відбувається трансформація кластера, який складається з декількох

наночастинок, в одну частинку, що супроводжується зникненням границь між частинками та вільного об'єму між ними. При подальшому збільшенні кількості напилених частинок на поверхні механізм утворення конгломератів протікає за схемою: початкова стадія кристалічного росту, що носить фрактальний характер → зародження голкоподібних наноутворень, з впорядкуванням нанокристалів за обраним напрямком. Механізм росту, в цілому, відповідає механізму Странскі-Крастанова.

Встановлено малий вплив симетрії поверхні інтерфейсу на геометрію і симетрію утворюваних наноструктур міді і золота. Процеси утворення наноструктур міді і золота при зазначених умовах важко описуються відомими механізмами росту.

Ширина забороненої зони атомарно чистої поверхні монокристала InSe (0001) виміряна методом тунельної спектроскопії демонструє відхилення ~ 0.2 eV від інших методів (~ 1.4 eV проти ~ 1.2 eV), що обумовлено поверхневим ефектом. Показано, що низькі температури забезпечують надійніше дослідження поверхневих енергетичних рівнів — рівні Шоклі.

Показано задовільну відповідність кривих щільності електронних станів, отриманих експериментально методом тунельної спектроскопії і методом теорії функціоналу густини.

Спектри СТС поверхні InSe мають суттєву залежність від температури. При низьких температурах відбувається звуження ліній і, як наслідок, спостерігається розщеплення лінії на компоненти. Спостерігається істотне зменшення відстані між першими максимумами в області зайнятих і вільних станів. При кімнатній температурі воно становить 4.0 eV, а при криогенних температурах 2.4 eV. За низьких температур має місце істотне наближення спектральних максимумів, що характеризують вільні стани до зони провідності. Крива щільності вільних електронних станів зберігає свою форму з деяким зсувом в бік області зайнятих станів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Dal Corso A., Resta R. Density-functional theory of macroscopic stress: Gradient-corrected calculations for crystalline Se // *Phys. Rev.* – 1994. – V. B 50. – P. 4327–4331.
2. Baroni S., Gianozzi P., Testa A. Theoretical predictions of electronic materials and their properties // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 58. – P. 1861–1864.
3. Gonze X. First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm // *Phys. Rev.* – 1997. – V. B 55. – P. 10337–10354.
4. Gonze X., Lee C. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory // *Phys. Rev.* – 1997. – V. B 55. – P. 10355–10368.
5. Hamann W.X., Rabe K.M. et al. Elastic tensors, piezoelectric tensors, and force-response internal-strain tensors // *Phys. Rev.* – 2005. – V. B 71. – P. 035117–035130.
6. W.R. Lambrecht, N.E. Christensen, and P. Blochl. Electronic structure and properties of NiSi₂ and CoSi₂ in the fluorite and adamantine structures // *Phys. Rev. B.* – 1987. – V. 36, No. 5. – P. 2493.
7. V. Karbivskyu, L. Karbivska, and V. Artemyuk. Silver- and Gold-Ordered Structures on Single-Crystal Silicon Surface After Thermal Deposition // *Nanoscale Res. Lett.* – 2016. – V. 11. – P. 69. DOI: 10.1186/s11671-016-1291-2.
8. В.Х. Касіяненко, В.А. Артемюк, М.Т. Когут, Л.І. Карбівська, Є.А. Бородянський, В.Л. Карбовський. Одержання та фізичні властивості моно- та багаточарових наноструктур срібла // *Металофізика та новітні технології.* – 2015. – Т. 37, № 6. – С. 763–773.
9. P. Kocán, P. Sobotík, I. Ošťádal, and M. Kotrla. Self-organized growth of Ag islands on Si(111)-(7×7)-optimization of an STM experiment by means of KMC simulations // *Surf. Sci.* – 2004. – V. 566, Part 1. – P. 216. DOI: 10.1016/j.susc.2004.06.133.

10. Zhang C., Chen G., Wang K., Yang H., Su T., Chan C.T. et al. Experimental and theoretical investigation of single Cu, Ag, and Au atoms adsorbed on Si (111)-(7×7) // *Physical Review Letters*. – 2005. – V. 94. – P. 176104.
11. Wang K., Zhang C., Loy M.M.T., Xiao X. Time-dependent tunneling spectroscopy for studying surface diffusion confined in nanostructures // *Phys Rev Lett*. – 2005. – V. 94. – P. 036103.
12. Sobotík P, Kocán P, Ošťádal I. Direct observation of Ag intercell hopping on the Si (111)-(7×7) surface // *Surface Science*. – 2003. – V. 537. – P. 442–6.
13. H. Hirayama. Growth of atomically flat ultra-thin Ag films on Si surfaces // *Surf. Sci.* – 2009. – V. 603, Iss. 10–12. – P. 1492–7.
14. A. Roy, K. Bhattacharjee, J. Ghatak, and B. N. Dev. Growth of epitaxially oriented Ag nanoislands on air-oxidized Si(1 1 1)-(7 × 7) surfaces: Influence of short-range order on the substrate // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V. 258, Iss. 7. – P. 2255. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.09.060.
15. J. Tersoff and F.K. LeGoues. Competing relaxation mechanisms in strained layers // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – V. 72. – P. 3570. DOI: 10.1103/PhysRevLett.72.3570.
16. S. Nakanishi, K. Umezawa, M. Yoshimura, and K. Ueda. Method for nanostructuring of Ag atoms on Ni(111) surfaces // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V. 62. – P. 13136. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.13136.
17. G. Meyer and K.H. Rieder. Low temperature STM study on the growth of ultrathin Ag films on Si(111)7 × 7 // *Surf. Sci.* – 1995. – V. 331, Part A. – P. 600. DOI: 10.1016/0039-6028(95)00325-8.
18. G. Pötschke, J. Schröder, C. Günther, R.Q. Hwang, and R.J. Behm. A STM investigation of the nucleation and growth of thin Cu and Au films on Ru(0001) // *Surf. Sci.* – 1991. – V. 251. – P. 592. DOI: 10.1016/0039-6028(91)91061-2.
19. V.L. Karbivskyy, V.V. Vishniak, and V.H. Kasiyanenko. Scanning Tunneling Microscopy of Au Nanoformations on Si (111) and Si (110) Surfaces // *J. Adv. Microscopy Res.* – 2011. – V. 6, No. 4. – P. 278. DOI: 10.1166/jamr.2011.1083.

20. Фокин Д.А., Божко С.И., Дубост В., Дебонтриддер Ф., Ионов А.М., Крен Т., Родичев Д. Электронный рост нанобъектов Pb на поверхностях Si // Наносистемы, Наноматериалы, Нанотехнологии. – 2011. – Т. 9, №. 2. – С. 333.

21. Л.И. Карбовская, Е.Я. Кузнецова, В.Л. Карбовский, С.С. Смоляк, В.А. Артемюк. Квантовая природа механизмов образования монослойных структур Ag на монокристаллических полупроводниковых поверхностях // Успехи физики металлов. – 2019. – Т. 20, № 1. – С. 52–74. DOI: 10.15407/ufm.20.01.001.

22. L.I. Karbivska, V.L. Karbivskii, A.A. Romansky. Determinism of the Symmetry of a Single-Crystalline Surface of Interface at Obtaining 0D- and 2D-Structures of Noble Metals and Indium on Silicon // Progress in Physics of Metals. – 2019. – Vol. 20, Iss. 3. – P. 508–538. DOI: 10.15407/ufm.20.03.508.

23. В.А. Артемюк, Л.И. Карбівська, О.Я. Кузнецова, В.Л. Карбівський, Л.П. Ключенко, С.С. Смоляк. Одержання та фізичні властивості моно- та багатошарових металевих наноструктур // Успіхи фізики металів. – 2017. – Т. 18, № 3. – С. 235–263.

24. Петроковец М.И., Мышкин Н.К., Чижик С.А. Некоторые статистические модели фрикционного контакта // Трение и износ. – 1997. – Т. 18. – № 2. – С. 7.

25. Горохов М.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. Электрогидродинамическое диспергирование металлов с использованием электронно-лучевого нагрева. // ЖТФ. – 2008. – Т. 78, № 9. – С. 46-51.

26. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Ковалюк З.Д., Нетяга В.В., Литвин О.С. Электрические свойства гибридных структур (ферромагнитный металл)--(слоистый полупроводник) Ni/p-GaSe. // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44. – № 2. – С. 180.

27. McGovern I.T., McGiff J.F., Hughes G.L., McKinley A., Williams R.H., Norman D. Soft X-ray photoemission spectroscopy of chemical reactivity at metal-GaSe interfaces // Vacuum. – 1983. – V. 33, No. 10–12. – P. 607–612.

28. M. Eddrief, Y. Wang, V. H. Etgens, D. H. Mosca, J.-L. Maurice, J. M. George, A. Fert, and S. Bourgognou. Epitaxial growth and magnetic properties of Fe(111) films

on Si(111) substrate using a GaSe(001) template // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63, No. 2. – P. 944281. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.094428.

29. В.Х. Касияненко, В.Л. Карбовский, В.А. Артемюк, Л.И. Карбовская, С.С. Смоляк, Л.П. Ключенко, А.И. Соболев, В.Е. Лозовой, Ю.А. Лукьяненко, В.К. Носенко. Субшероховатость и морфологические особенности поверхности аморфного сплава Fe₈₂Si₄B₁₄ при термической обработке // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2015. – Т. 13. – С. 337.

30. В.А. Артемюк, Л.І. Карбівська, Л.П. Ключенко, В.Л. Карбівський. Синтез та властивості моно- та багат шарових плівок Ni при їх термічному одержанні // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2016. – Т. 14, № 3. – С. 375–385.

31. T. Osaka, T. Asahi, J. Kawaji T. Yokoshima. Development of high-performance magnetic thin film for high-density magnetic recording // *Electrochim. Acta.* – 2005. – V. 23. – P. 4576. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.10.099.

32. N.A. Skulkina, O.A. Ivanov, E.A. Stepanova, L.N. Shubina, P.A. Kuznetsov, A.K. Mazeeva. Mechanisms of the Magnetic Properties Improvement of Amorphous Soft Magnetic Fe- and Co-based Alloys as a Result of the in-air Heat Treatment // *Physics Procedia.* – 2016. – V. 82. – P. 69. DOI: 10.1016/j.phpro.2016.05.013.

33. A. Boutahar, H. Lassri, E.K. Hlil, D. Fruchart. Critical behavior and its correlation with magnetocaloric effect in amorphous Fe_{80-x}V_xB₁₂Si₈ (x=8, 10 and 13.7) alloys // *J. Magn. Mater.* – 2016. – V. 398. – P. 26. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.08.121.

34. X.C. Zhong, H.C. Tian, S.S. Wang, Z.W. Liu, Z.G. Zheng, D.C. Zeng. Thermal, magnetic and magnetocaloric properties of Fe_{80-x}M_xB₁₀Zr₉Cu₁ (M = Ni, Ta; x = 0, 3, 5) amorphous alloys // *J. Alloys Compd.* – 2015. – V. 633. – P. 188. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.02.037.

35. P. Kwapulinski, Z. Stokosa, J. Rasek, G. Badura, G. Haneczok, L. Pajak, L. Lelatko. Influence of alloying additions and annealing time on magnetic properties in amorphous alloys based on iron // *J. Magn. Mater.* – 2008. – V. 320. – P. E778. DOI: 10.1016/j.jmmm.2008.04.095.

36. G. Herzer. Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets // IEEE Trans. Magn. – 1989. – V. 25. – P. 3327. DOI: 10.1109/20.42292.
37. N. Kobayashi, N. Kataoka, T. Shima, H. Fujimori. Effect of magnetic annealing on soft magnetic properties of Fe-Si-B-Nb-Cu multilayers // J. Magn. Magn. Mater. – 1994. – V. 129. – P. 302. DOI: 10.1016/0304-8853(94)90123-6.
38. V.A. Blagojevic, D.M. Minic, M.V., Dragica. M. Minic. Thermally induced structural transformations and their effect on functional properties of Fe_{89.8}Ni_{1.5}Si_{5.2}B₃C_{0.5} amorphous alloy // Mater. Chem. Phys. – 2013. – V. 142. – P. 207.
39. T. Nagase, M. Suzuki, T. Tanaka. Formation of amorphous phase with crystalline globules in Fe–Cu–Si–B and Fe–Cu–Zr–B immiscible alloys // J. Alloys Compd. – 2015. – V. 619. – P. 267. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.08.229.
40. J.-F. Li, X. Liu, S.-F. Zhao, H.-Y. Ding, K.-F. Yao. Fe-based bulk amorphous alloys with iron contents as high as 82 at% // J. Magn. Magn. Mater. – 2015. – V. 386. – P. 107–110. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.03.070.
41. E. B. Modin, E. V. Pustovalov, A. N. Fedorets, A. V. Dubinets, B. N. Grudin, V. S. Plotnikov, S. S. Grabchikov. Atomic structure and crystallization processes of amorphous (Co,Ni)–P metallic alloy // J. Alloys Compd. – 2015. – V. 641. – P. 139. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.04.060.
42. Z. Jia, W.C. Zhang, W.M. Wang, D. Habibi, L.C. Zhang. Amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy: An efficient and reusable photo-enhanced Fenton-like catalyst in degradation of cibacron brilliant red 3B-A dye under UV–vis light // Appl. Catal., B. – 2016. – V. 192. – P. 46. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.03.048.
43. M. Ghafari, G. Peng, D. Wang, Y. Imai, S. Kamali. Occurrence of two amorphous phases in an Fe₄₀Co₄₀B₂₀ alloy // Mater. Lett. – 2016. – V. 164. – P. 535. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.10.098.
44. I. Kaban, S. Gruner, W. Hoyer, A. Il'inskii, A. Shpak. Effect of temperature on the structure of liquid In₂₀Sn₈₀ // J. Non-Cryst. Solids. – 2007. – V. 353. – P. 1979. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.02.024.

45. J. Madej, Z. Stoklosa, A. Chrobak, P. Kwapulinski, J. Rasek, G. Haneczok. Magnetic properties of Fe₇₆X₂Si₈B₁₄ (X=Al, Cr, Mo) amorphous alloys. // Arch. Mater. Sci. Eng. – 2008. – V. 34 (1). – P. 9–13.

46. S. R. Nagel, J Tauc. Nearly-Free-Electron Approach to the Theory of Metallic Glass Alloys // Phys. Rhev. Lett. – 1975. – V. 35. – P. 38. DOI: 10.1103/PhysRevLett.35.380.

47. I.B. Kekalo, B.A.Samarin. Physical Metallurgy of Precision Alloys. Alloys with Special Magnetic Properties // Moscow: Metallurgiya, – 1989.

48. I.A. Kuznetsov, G.A. Dorogina, E.S. Gorkunov. Physicomechanical properties and structure of the powder materials of the Fe-Si system // Phys. Metals Metallogr. – 2006. – V. 101. – P. 247.

49. I.B. Kekalo, V.P. Menushenkov, Rapidly hardened system hard-magnetic materials Nd-Fe-B // Moscow: MISiS, – 1989.

50. I.B. Kekalo, V.J. Vvedenski, G.A. Nuzhdin. The microcrystalline soft magnetic materials // Moscow: MISiS, – 1999.

51. I. B. Kekalo, Amorphous magnetic materials. Part I // Moscow: MISiS, – 2001.

52. I. B. Kekalo, Amorphous magnetic materials. Part II // Moscow: MISiS, – 2002.

53. I.B. Kekalo, O.B. Basargin, V.Y. Tsvetkov. Dilatometric analysis of structural relaxation in amorphous alloys // Phys. Met. Metallogr. – 1984. – V. 57. – P. 967.

54. R. Ugo. The Contribution of Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis to the Understanding of Surface Reactions // Catalysis Rev. – 1975. – V. 11. – P. 225. DOI: 10.1080/01614947508079986.

55. N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy // Japan: Jeol, – 1991.

56. V.T. Cherepin, Secondary Ion Mass Spectroscopy of Solid Surfaces // Utrecht: VNU Science Press, – 1987.

57. C. Johansson, J. Headman, A. Berndtsson. Calibration of electron spectra // J. Electron Spectrosc. – 1973. – V. 2. – P. 295.

58. J.H. Scofield. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 1976. – V. 8. – P. 129.