

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

---

**Исследование структуры и роста  
нанопроводов иридия на поверхности  
германия**

---

Дипломная работа  
студента 6 курса  
Николая Сергеевича  
КАБАНОВА

*Допущен к защите:*  
«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 года

*Заведующий кафедрой:*  
д.ф.-м.н.  
Александр Михайлович  
САЛЕЦКИЙ

---

*Научный руководитель:*  
к.ф.-м.н.  
Андрей Леонидович  
КЛАВСЮК

---

# Оглавление

Введение . . . . .	1
<b>1 Современные теоретические и экспериментальные методы исследования одномерных металлических структур на поверхности полупроводников</b>	<b>2</b>
1.1 Методы создания наноструктур на поверхности полупроводников . . . . .	2
1.2 Сканирующая туннельная микроскопия . . . . .	3
1.3 Теоретические подходы к определению структуры нанопроводов на поверхности полупроводников . . . . .	5
<b>2 Методы исследования</b>	<b>7</b>
2.1 Сканирующий туннельный микроскоп и методика проведения эксперимента	7
2.2 Определение атомных конфигураций наноструктур в рамках теории функционала электронной плотности . . . . .	9
2.2.1 Уравнения Хоэнберга-Кона-Шэма . . . . .	9
2.2.2 Решение уравнения Хоэнберга-Кона-Шэма: псевдо потенциалы и плоские волны . . . . .	16
2.2.3 Приближение локальной плотности и обобщённое градиентное приближение . . . . .	17
2.3 Выбор параметров используемых в расчетах . . . . .	19
2.4 Метод моделирования псевдо-СТМ изображений . . . . .	22
<b>3 Структурные свойства Ir/Ge(001)</b>	<b>25</b>
3.1 Формирование и структура нанопроводов иридия . . . . .	25
3.1.1 Формирование структур при малой концентрации иридия . . . . .	25
3.1.2 Формирование структур при большой концентрации иридия . . . . .	26
3.2 Оптимальные условия проведения ростовых экспериментов . . . . .	27
3.3 Моделирование структуры Ir/Ge(001) . . . . .	28
3.4 Сравнение экспериментальных данных с теоретическими расчетами . . . . .	29

<b>4 Основные результаты и выводы</b>	<b>32</b>
Публикации	37
Благодарности	38

# Введение

Первые ЭВМ были размером с большую комнату, весили тонну и могли оперировать с двумя цифрами в секунду. С появлением чипов и транзисторов компьютерная технология значительно улучшилась, и в 1969 году 32 кг Apollo Guidance Computer позволил доставить человека на луну, несмотря на то что памяти у него хватало только для сохранения шекспировского Гамлета. Современные компьютеры могут моделировать виртуальную реальность и помогают нам в повседневной жизни, при этом помещаясь в кармане. И это далеко не предел. Нанотехнология позволит создать компьютеры состоящие из структурных элементов размером в несколько атомов.

Несмотря на все технологическое развитие, одна вещь осталась неизменной – нам нужны ток и провода. Даже если миллиарды нанопроводов поместятся на чипе размером с почтовую марку, а электроны, которые проводят сигналы можно будет считать с точностью до одного, принцип останется прежним. Только теперь физика электронов поменяется радикально, когда мы будем иметь дело со структурами наноразмеров. Для создания большого числа металлических нанопроводов на поверхности кристалла в последние годы широко используются эффекты самоорганизации и самоупорядочения при эпитаксиальном росте. Практически идеальные линейные цепочки из атомов 5d-переходных металлов Au, Pt и Ir формируются на поверхности полупроводников. Подобные атомные структуры являются довольно стабильными, что делает их привлекательными для промышленного производства. Таким образом, получение и исследование структурных свойств металлических нанопроводов является одной из актуальнейших задач в настоящее время.

Настоящая работа посвящена изучению структурных свойств нанопроводов иридия на поверхности германия. Структурные характеристики были определены при помощи сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) и были сопоставлены с результатами расчетов, произведенных в рамках теории функционала электронной плотности.

# Глава 1

## Современные теоретические и экспериментальные методы исследования одномерных металлических структур на поверхности полупроводников

### 1.1 Методы создания наноструктур на поверхности полупроводников

Методика создания наноструктур на поверхности полупроводников состоит из нескольких этапов.

- На первом – образцы полупроводника очищаются Ar ионным распылением и отжигом при высокой температуре [1]. Поверхность образцов после нескольких повторений цикла очистки становится хорошо упорядоченной структурой.
- Далее напыляют исследуемый элемент на поверхность полупроводника при комнатной температуре. Напыляемый металл выпаривают при помощи вольфрамовой проволоки, вокруг которой обернута металлическая проволока с низким содержанием примеси (0,005%).
- После осаждения металла образец отжигают при высокой температуре в течение нескольких минут, а затем охлаждают до комнатной температуры.
- На последнем этапе образец помещают в сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) для дальнейших исследований.

Такой подход был использован для формирования металлических наноструктур на поверхности полупроводников, для таких систем как: Bi/Si(001) [2], Pt/Ge(001) [3], Ir/Ge(001) [1], Au/Ge(001) [4].

## 1.2 Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) (рисунок 1.1) состоит из иглы с атомно-острым металлическим наконечником в общем случае из вольфрама или платино-иридиевого сплава, иногда используется золото, а с недавних пор и углеродные нанотрубки [5]. Этот наконечник подносят очень близко к поверхности, расстояние 1 нм ( $10^{-9}$  м), а затем сканируют поверхность, измеряя туннельный ток (сопротивление). Так как кончик иглы физически не касается поверхности, существует вакуумный барьер между иглой и поверхностью. Классически, частица с энергией меньшей пороговой не сможет перейти от кончика к поверхности: в квантовой механике, однако, это становится возможным через механизм, называемый туннельным эффектом. Вероятность туннелирования электрона с энергией через прямоугольный барьер высотой  $V > E$  с шириной  $d$  определяется по формуле:

$$P_{tr} = e^{\alpha d}, \quad (1.1)$$

где  $\alpha = \frac{\sqrt{2m_e(V-E)}}{\hbar}$ . Отсюда видно, что небольшое изменение  $d$  приводит к значительному изменению вероятности туннелирования. В результате это появляется высокое пространственное разрешение в направлении оси  $z$  для эксперимента СТМ. Существуют два режима работы для сканирования поверхности СТМ:

- **Режим постоянной высоты.** В этом режиме игла СТМ остается на постоянной высоте во время сканирования поверхности. Измеряется изменение туннельного тока, и полученные изображения дают контурные карты этого туннельного тока. Это позволяет очень быстро сканировать, но требуются очень плоские поверхности, чтобы предотвратить кончик от врезания в поверхность.
- **Режим постоянного тока.** В этом режиме ток поддерживается постоянным с использованием обратной петли во время сканирования по поверхности. В этом случае отслеживается не туннельный ток, а  $z$ -позиция. В результате изображением в данном

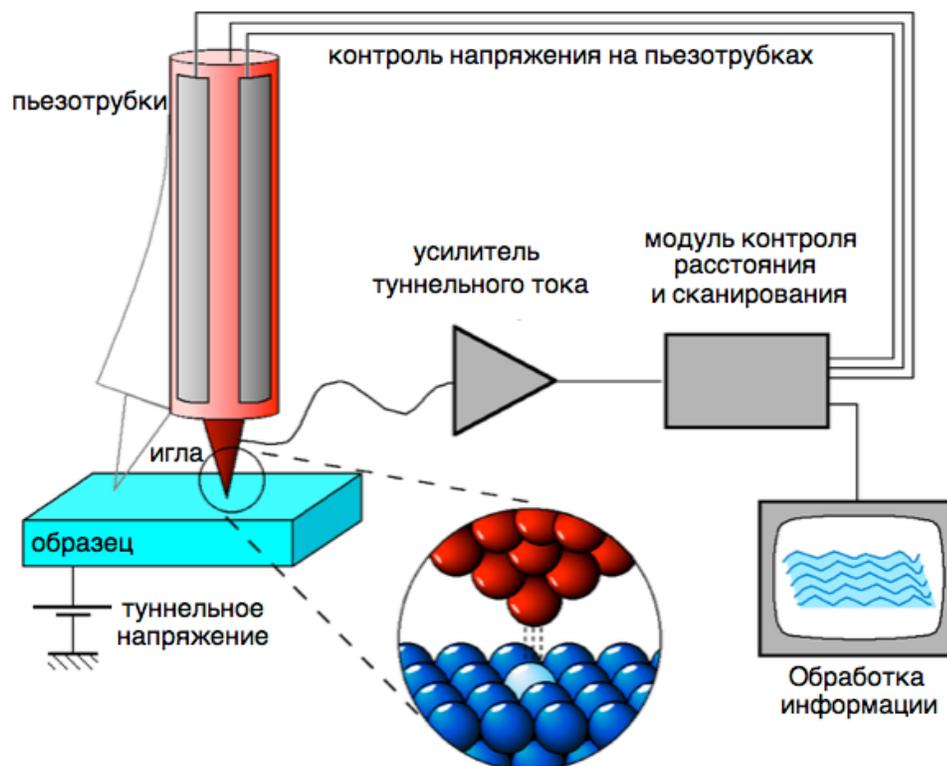


Рис. 1.1. Принцип работы СТМ.

случае являются топографические карты с постоянным током поверхности.

С помощью СТМ можно хорошо исследовать структуру образца, а так же его электронные свойства. Несмотря на то что СТМ-снимки говорят о многом, они не дают ключевого результата, какие именно атомы мы наблюдаем. СТМ является химически нечувствительным инструментом, поскольку отображает только электронную структуру. С помощью СТМ можно определить координаты атома, но не его сорт. О сорте атомов судят лишь по контрастности изображения. Поэтому исследователям приходится искать другие способы определения химического состава поверхности системы. Например, в статье [6] авторы задались вопросом: видят ли они Pt или Ge нанопровода на поверхности? Используя свойство платины вступать в химическую реакцию с CO и свойство Ge не вступать в эту реакцию, был получен четкий ответ. На рисунке (1.2) четко видны белые молекулы CO, которые вступают в реакцию с Pt. Это позволило сделать вывод, что именно провода Pt формируют линейные провода на поверхности германия.

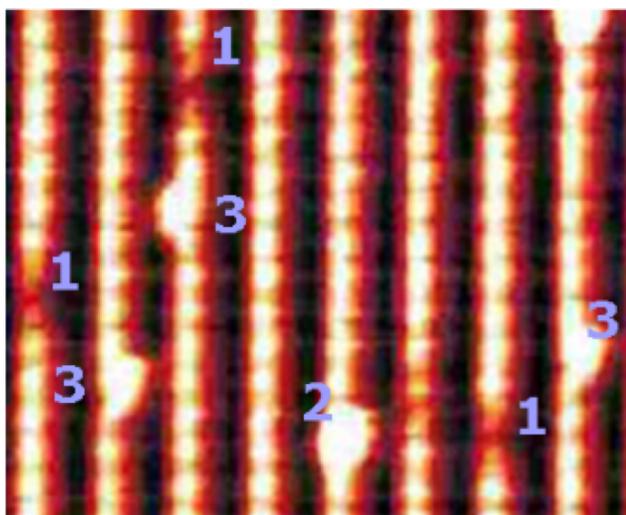


Рис. 1.2. Молекулы CO и нанопровода платины на поверхности германия. Обнаружены 3 вида взаимодействия: 1 – образуются впадины; 2 и 3 – образуются выступы, центрированные по нанопроводу в случае 2 и смещенные влево или вправо в случае 3.

### 1.3 Теоретические подходы к определению структуры нанопроводов на поверхности полупроводников

Среди теоретических подходов в исследовании структуры нанопроводов на поверхности полупроводников являются первопринципные расчеты. Один из способов определения структуры нанопроводов – это сравнение энергий различных конфигураций. Например, такой подход был реализован в исследовании системы Bi/Si(001) [7]. Сравнение энергий разных систем позволило не только определить геометрию нанопроводов Bi, но и установить тот факт, что их размещение приводит к образованию дефектов в кристалле кремния, названных Хайку.

Все наноструктуры являются метастабильными структурами, поэтому энергия системы не обязательно будет минимальной. Геометрия наноструктур, найденная при помощи описанного выше подхода, не всегда будет сопоставима с экспериментальными данными. Этому недостатка лишен другой подход, в котором для определения химического состава и геометрии наноструктур моделируются псевдо-СТМ изображения при помощи современных квантово-механических методов для всех рассматриваемых систем [3, 8]. Далее смоделированные и экспериментально наблюдаемые СТМ изображения сравнивают и, если изображения идентичны, предполагают, что геометрия атомов наноструктуры в модели

и эксперименте (которых мы не видим на реальных СТМ снимках) идентичны. Такой симбиоз между теорией и экспериментом делает СТМ еще более сильным инструментом за счет введения химической чувствительности.

В работе [6] было проведено исследование формирования проводов Pt на поверхности Ge(001). Для это были смоделированы псевдо-СТМ изображения для большого количества всевозможных структур. Сравнение псевдо-СТМ изображений с реальными СТМ изображениями позволило определить геометрию и структуру исследуемых нанопроводов. Было установлено, что атомы Pt погружаются в поверхность, а вытесненные атомы Ge формируют провода, которые и видно на экспериментальных СТМ снимках (см. рис. 1.3).

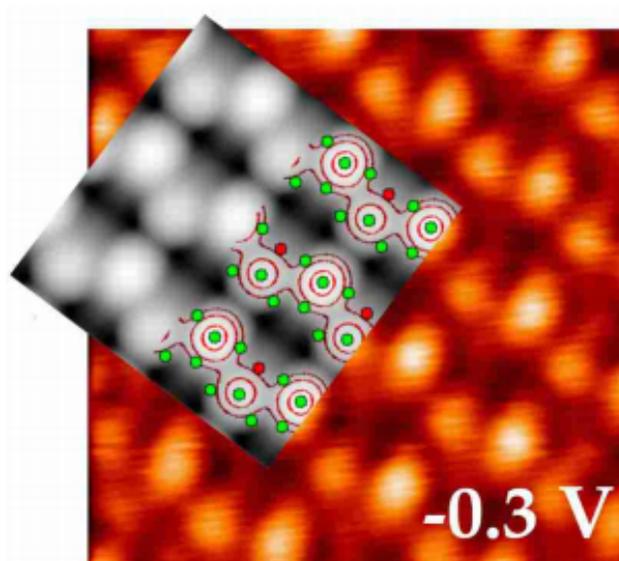


Рис. 1.3. Сравнение псевдо СТМ изображения (серый слой) с экспериментальным СТМ снимком (цветной подслоем, ток смещения  $-0.3V$ ) .

Таким образом, на сегодняшний день есть два подхода для определения структур на поверхности полупроводников при помощи моделирования. В первом подходе определяют равновесную конфигурацию по энергии системы, во втором – моделируют СТМ снимки и сравнивают с экспериментом.

# Глава 2

## Методы исследования

### 2.1 Сканирующий туннельный микроскоп и методика проведения эксперимента

Результаты, представленные в этой работе, были получены с помощью СТМ производства фирмы Omicron. Экспериментальная установка изображена на рисунке (2.1). Она состоит из трех ультравакуумных камер, которые соединены между собой. Между ними имеются механические клапаны. Загрузочная камера используется для загрузки образцов в экспериментальную установку. Давление внутри загрузочной камеры, оборудованной турбомолекулярным насосом (ТМН), может достигать  $10^{-10}$  мбар. Так же в нем находится один из трех испарителей, используемых для напыления металлов. Образцы перемещаются в камеру подготовки при помощи магнитного манипулятора. Внутри камеры подготовки (рис. 2.1 II) есть гибкий манипулятор (а), позволяющий погрузить образец в карусель хранения; устройство нагрева образца прямым током (б) и магнитный манипулятор (в). Устройство нагрева можно передвигать для того, чтобы имелась возможность поставить образец под распылительную пушку (г). Аргон подается в камеру при помощи механического клапана (д), а распылительная пушка используется для очистки образца бомбардировкой ионов аргона. В установке имеется возможность напылять два разных вида металлов через клапан (е). Подготовительная камера также оснащена ячейкой Кнудсена для напыления молекул (ж) и масс-спектрометром для оценки качества вакуума (з). Магнитный манипулятор (в) может перемещать исследуемый образец как к источникам, так и в камеру СТМ, минуя механический клапан (и). ТМН поддерживает давление в подготовительной камере на уровне  $10^{-11}$  мбар. Камера СТМ (рисунок 2.1 I) состоит из сканера на пружинной подвеске и статического криостата. Сканер содержит держатель образца и

иглу. Положение иглы регулируется пьезоэлектрической трубкой. Образец может быть охлажден до криогенных температур с использованием азота (77 К) или жидкого гелия (4.7 К). Нить накаливания внутри сканера может быть использована для нагрева. Гибкий манипулятор (к) используется для загрузки образца из карусели хранения в сканер. СТМ использует внешний Omicron SPM PRE 4 усилитель (л), который может усилить туннельный ток до 333 нА. При работе в камере СТМ постоянно работает ионный насос. Таким образом, можно поддерживать давление ниже  $10^{-11}$  мбар. Программным обеспечением для управления СТМ является пакет Omicron Matrix.

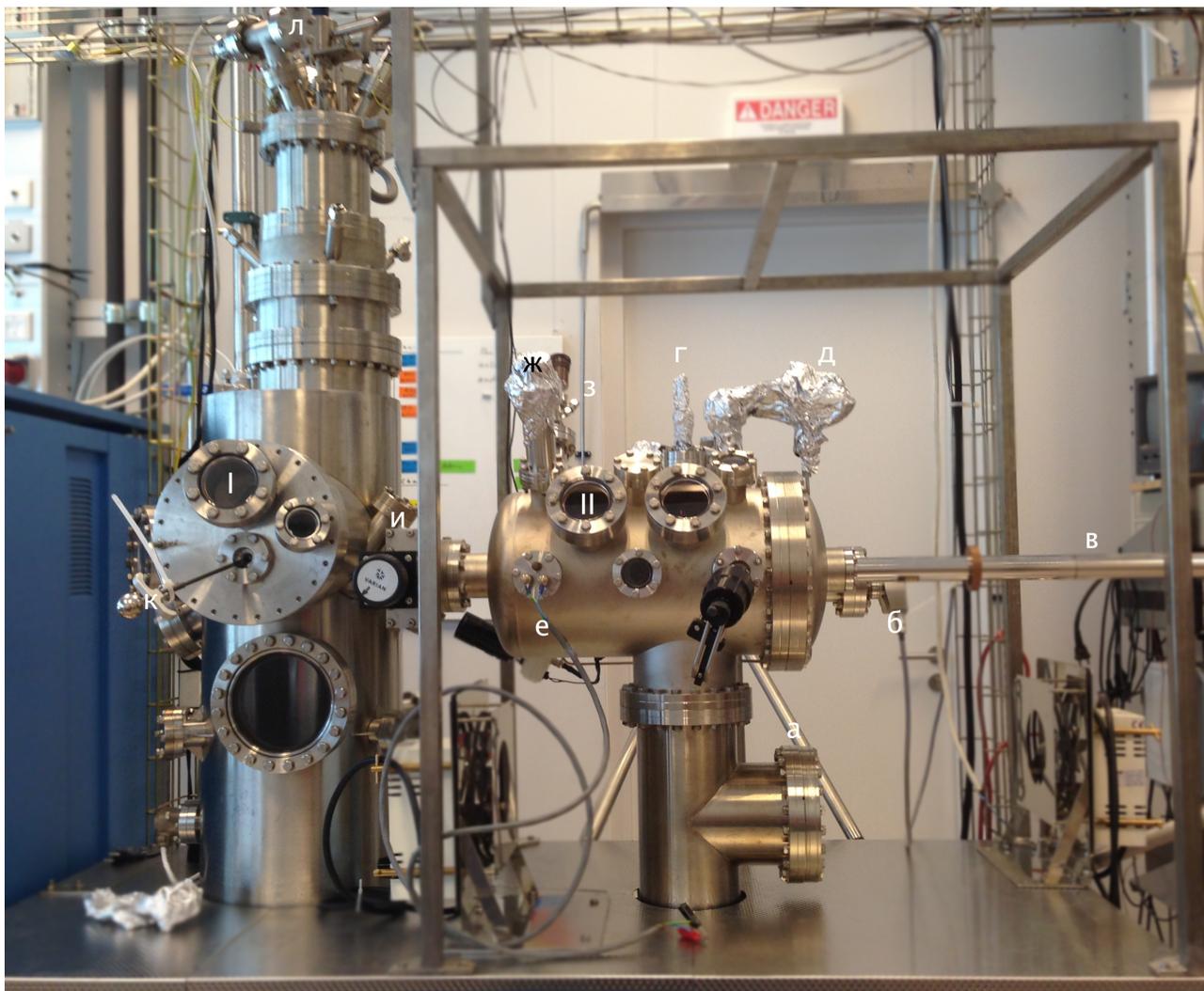


Рис. 2.1. Фото СТМ: "Omicron LT STM,-университет Твенте. Камера СТМ (I) содержит микроскоп. Подготовительная камера (II) оснащена различными устройствами для подготовки образца.

## 2.2 Определение атомных конфигураций наноструктур в рамках теории функционала электронной плотности

Изучение электронного строения поверхностных структур с использованием численных методов, основанных на теории функционала электронной плотности, – важнейший инструмент анализа свойств наноструктур. Основной проблемой расчетов электронной структуры материалов является корректный учет эффектов электрон-электронных взаимодействий. Разработанная Хоэнбергом и Коном [9] и Коном и Шэмом [10] теория функционала электронной плотности (ТФЭП) является достаточно простым методом для описания обменных и корреляционных эффектов электронного газа. Они предложили способ заменить многоэлектронную проблему полностью эквивалентным набором одноэлектронных уравнений. В данном подходе полная энергия физической системы, включая обменные и корреляционные эффекты электронного газа, является однозначным функционалом электронной плотности. Минимальное значение функционала полной энергии есть энергия основного состояния системы, а электронная плотность, которая отвечает этому минимуму, есть плотность электронного газа в основном состоянии. В этой работе были проведены вычисления в рамках теории функционала электронной плотности с использованием программного пакета Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [11–14]. Этот программный пакет численно решает уравнения Хоэнберга-Кона-Шэма в базисе плоских волн. В данной главе описаны основные идеи расчета квантово механических свойств наноструктур на основе теории функционала электронной плотности. Более подробное описание можно найти в работах [9, 10, 15, 16]. Используемый метод позволяет определять основное состояние атомной системы и определять ее энергию и электронные свойства. Многочисленные примеры и результаты успешного применения теории функционала электронной плотности приведены в работах [17, 18].

### 2.2.1 Уравнения Хоэнберга-Кона-Шэма

При исследовании свойств твердых тел, их можно рассматривать как систему ядер и электронов. В квантовой механике система из одной частицы с массой  $m$  описывается

стационарным уравнением Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

где  $E$  – полная энергия частицы,  $\Psi$  – волновая функция, а  $\hat{H}$  – гамильтониан, который определяется следующим образом:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla + V_{ext}(r), \quad (2.2)$$

т.е. в виде суммы кинетической энергии  $\hat{T}$  и потенциальной энергии  $\hat{V}$ . Поскольку твердые тела состоят из множества частиц, взаимодействующих друг с другом, то для них система уравнений Шредингера выглядит так же, как и уравнение (2.1). Только теперь кинетическая и потенциальная энергии в гамильтониане являются суммой всех кинетических и потенциальных энергий для каждой из частиц. Для того чтобы учесть взаимодействия между частицами, введем потенциальную энергию  $\hat{V}_{ij}$ , которая описывает взаимодействие между парой частиц. Учитывается лишь половина сумм этих энергий, чтобы избежать повторений. В результате гамильтониан взаимодействия выглядит так:

$$\hat{H} = \sum_{i=1} (\hat{T} + \hat{V}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{V}_{ij}, \quad (2.3)$$

В дальнейшем мы будем считать, что твердое тело состоит только из двух типов частиц: электронов и ядер. Это позволит переписать уравнение (2.3) в виде:

$$\hat{H} = \sum_{i=1} (\hat{T}_{N_i} + \hat{V}_{N_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{V}_{N_i N_j}) + \sum_{i=1} (\hat{T}_{e_i} + \hat{V}_{e_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \hat{V}_{N_i e_j}), \quad (2.4)$$

где индексы  $N$  и  $e$  для ядер и электронов, соответственно. Так как масса ядер в  $10^3 - 10^5$  больше массы электронов, то скорости ядер будут намного меньше скорости электронов. Подобное различие приводит к двум разным временным шкалам для движения частиц в системе: маленькая временная шкала будет определять движение электронов, а большая временная шкала – движение ядер. Для быстродвижущихся электронов ядра являются неподвижными, поэтому в некотором приближении (приближение Борна-Оппенгеймера или адиабатическое приближение [19]) можно считать ядра фиксированными и рассматри-

вать только движение электронов. В этом приближении можно разделить волновую функцию  $\Psi$  на волновую функцию ядер ( $R$ ), как функцию от положения ядра  $R = R_1, \dots, R_m$ , и электронную волновую функцию  $\phi(r, R)$ , как функцию координат ядра ( $R$ ) и электронов ( $r = r_1, \dots, r_n$ ):

$$\Psi = \phi(r, R)\chi(R), \quad (2.5)$$

Перепишем уравнение Шредингера (2.1) в виде системы уравнений:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n (\hat{T}_{e_i} + \hat{V}_{e_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \hat{V}_{N_i e_j}) \phi(r, R) = \epsilon_n(R) \phi_n(r, R) \\ \sum_{i=1}^m (\hat{T}_{N_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{V}_{N_i N_j} + \epsilon(R)) \chi(R) = E \chi_n(R) \end{cases} \quad (2.6)$$

Движение ядер можно рассматривать как сдвиг потенциальной поверхности основного электронного состояния. Кроме того, при рассмотрении движения ядер можно пренебречь квантовыми эффектами. Эти приближения позволяют описать движение ядер более простыми классическими уравнениями движения Ньютона, вместо нестационарного уравнения Шредингера. Изначально полностью квантовомеханическая система теперь заменена системой классических ядер и квантовомеханических электронов.

Теперь рассмотрим многоэлектронную волновую функцию  $\phi(r, R)$ . Из принципа запрета Паули мы знаем, что каждый электрон имеет свое собственное состояние, которое описывается одной волновой функцией. Существует  $N!$  способов разместить  $N$  частиц по  $N$  состояниям. Отсюда многоэлектронная волновая функция может быть записана в виде линейной комбинации  $N!$  из  $N$  одночастичных волновых функций. Так как электроны являются фермионами, многоэлектронная волновая функция должна быть антисимметричной, т.е. обмен двумя одночастичными волновыми функциями в таком результате дает дополнительную минус, что приводит к появлению  $\frac{N!}{2}$  отрицательных слагаемых в линейной комбинации. В простейшем случае такая линейная комбинация представляется в виде детерминанта матрицы  $N \times N$ , называемого определителем Слейтера:

$$\phi(r, R) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(r_1) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix}, \quad (2.7)$$

где волновые функции являются ортонормированными, т.е.  $\int \phi_\lambda^*(r_i) \phi_\mu(r_i) dr_i = \delta_{\lambda\mu} \forall i, \mu \in$

1..N. Предполагая гамильтониан системы равным:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{-\hbar}{2m} \Delta_i + \hat{V}_{ext} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)(\|r_i - r_j\|)}, \quad (2.8)$$

где первое слагаемое – оператор кинетической энергии, второе слагаемое описывает взаимодействие ядра с внешним полем, а третье слагаемое – кулоновское взаимодействие между электронами. Полная энергия системы  $\epsilon$  может быть определена по формуле:

$$\begin{aligned} \epsilon &= \langle \phi(r, R) | \hat{H} | \phi(r, R) \rangle = \int \phi^*(r, R) \hat{H} \phi(r, R) dr \\ &= N! \sum_{\mu} \frac{1}{N!} \int \varphi^*(r_i) \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \hat{V}_{ext}(r_i) \right) \varphi_{\mu}(r_i) dr_i + \\ &+ \frac{N!}{2} \sum_{\lambda \neq \mu} \left[ \frac{1}{N!} \int \varphi_{\lambda}^*(r_i) \varphi_{\mu}^*(r_j) \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)(\|r_i - r_j\|)} \varphi_{\mu}(r_j) \varphi_{\lambda}(r_i) dr_i dr_j - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{N!} \int \varphi_{\lambda}^*(r_i) \varphi_{\mu}^*(r_j) \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)(\|r_i - r_j\|)} \varphi_{\lambda}(r_j) \varphi_{\mu}(r_i) dr_i dr_j \right], \quad (2.9) \end{aligned}$$

в которой два последних слагаемых отвечают за кулоновское электрон-электронное взаимодействие, первое из которых – прямое кулоновское взаимодействие, а второе – обменное взаимодействие. Основное состояние системы находится из вариационного условия:

$$\delta \epsilon = \delta \int \phi^*(r, R) \hat{H} \phi(r, R) dr = 0, \quad (2.10)$$

при  $\int \phi^*(r, R) \phi(r, R) dr = 1$ , что следует из уравнения (2.7) и ограничения  $\int \varphi_{\lambda}^*(r_i) \varphi_{\mu}(r_i) dr_i = \delta_{\lambda\mu}$ .

Введем  $N^2$  постоянных множителей Лагранжиана  $k_{\lambda\mu}$  из которых следует:

$$\delta \epsilon = \delta \int \phi^*(r, R) \hat{H} \phi(r, R) dr = 0, \quad (2.11)$$

Складывая (2.10) и (2.11), получаем:

$$\delta \underbrace{\int \phi^*(r, R) \hat{H} \phi(r, R) - \sum_{\lambda\mu} k_{\lambda\mu} \varphi_{\lambda}^*(r) \varphi_{\mu}(r) dr}_{=g} = 0. \quad (2.12)$$

Новая функция  $g$  определенная в уравнении (2.12) должна удовлетворять уравнению

Эйлера-Лагранжа:

$$\frac{\partial g}{\partial y_i} - \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial g}{\partial (\partial y_i / \partial x_j)} = 0, \quad (2.13)$$

где  $x_j$  – пространственная координата (всего их  $3N$ ), а  $y_j$  – одна из одночастичных волновых функций  $\phi_\lambda$  или ее комплексная сопряженная. Решение уравнения (2.13) для многочастичной системы, описанной здесь, можно считать тривиальной, но очень трудоемкой задачей, из-за всех параметров и суммирований. Чтобы немного облегчить задачу, можно начать с уравнения (2.9) и использовать:

$$\int \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} dx = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \int \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} dx, \quad (2.14)$$

где предполагается, что  $\psi$  уменьшается достаточно быстро, так что первое слагаемое обращается в нуль. Для  $y_j = \varphi_\alpha$  второе слагаемое уравнения (2.13) просто сводится к  $\nabla^2 \varphi_\alpha$ . Первое слагаемое немного сложнее, но имея в виду ограничения, введенные ранее, уравнения Эйлера-Лагранжа можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_{ext} \right) \varphi_\alpha(r) + \sum_{\mu \neq \lambda} \left[ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varphi_\mu^*(r') \varphi_\mu(r')}{||r - r'||} dr' \varphi_\alpha(r) \right. \\ \left. - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varphi_\mu^*(r') \varphi_\alpha(r')}{||r - r'||} dr' \varphi_\mu(r) \right] - k_{\alpha\alpha} \varphi_\alpha(r) = 0 \\ \Rightarrow \hat{H} \varphi_\alpha(r) = k_{\alpha\alpha} \varphi_\alpha(r), \quad (2.15) \end{aligned}$$

Выражение (2.15) представляет из себя функцию Лагранжа, а множители Лагранжа являются собственными значениями. Эта система уравнений называется системой уравнений Хартри-Фока.

Приближение Хартри-Фока, описанное выше, начинается с модели независимых частиц [20]. Поскольку число частиц в твердом теле задается числом Авогадро  $N_A$  [21], было бы трудно рассчитать напрямую все  $N^2$  термов взаимодействия. Для упрощения вычислений можно воспользоваться приближением среднего поля, в котором каждая частица взаимодействует с полем, порожденным всеми другими частицами. Использование само согласованной итерационной схемы дает этому подходу линейную зависимость от числа частиц.

В приближении среднего поля электроны неразличимы друг от друга, и нас интере-

сует только их поведение как целого, поэтому можно заменить электроны их плотностью, и определить функцию энергии, как функцию электронной плотности. Такой подход и называется теорией функционала электронной плотности [9, 10]. Электроны теряют свою идентичность как частицы с классическими свойствами, и мы переходим к статистическому описанию. Можно сравнить это с классическим переходом от микроскопического к макроскопическому описанию системы, где неважно знать точное движение каждой частицы, чтобы найти глобальные свойства системы. С численной точки зрения, преимущества очевидны, вычислительные возможности теперь зависят не от количества частиц, а от пространственной сетки, используемой для представления электронной плотности.

В теории функционала электронной плотности основное состояние системы находится путем минимизации функционала плотности частиц (в данном случае электронов)  $n(\mathbf{r})$ :

$$E_0 = \min\{E[n_o(\mathbf{r})]\}; \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \Big|_{n(\mathbf{r})=n_o(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.16)$$

где индекс 0 обозначает основное состояние. Функционал полной энергии выражается как:

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{ext}[\mathbf{r}] + E^H[n(\mathbf{r})] + E^{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (2.17)$$

где первый член отвечает за кинетическую энергию, второй – за потенциальную взаимодействия ядра с внешним полем, а третий – энергия Хартри или прямое кулоновское взаимодействие и четвертый член отвечает за энергию обмена и корреляции. Последнее слагаемое учитывает обменную энергию и дополнительный вклад корреляционных эффектов, которые не учитываются в приближении Хартри-Фока. Несмотря на то, что этот функционал кажется достаточно простым, проблемы возникают, когда мы хотим его рассчитать. Точная форма обоих кинетических и обменно-корреляционных слагаемых неизвестны. Хорошим начальным приближением будет использование значений, найденных для гомогенного электронного газа с той же плотностью (приближение локальной плотности). Конечная система уравнений называется уравнениями Хоэнберга-Кона-Шэма:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + E^{xc}[n(\mathbf{r})] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.18)$$

где  $E^{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta(n(\mathbf{r})\epsilon[n(\mathbf{r})])}{\delta n(\mathbf{r})}$ . Полная энергия этой системы находится суммированием всех

$\epsilon_i$ . Однако некоторые члены войдут в сумму дважды. Причина такого двойного суммирования может быть прослежена, если вернуться к выводу энергии начального состояния в приближении Хартри-Фока. Слагаемое  $\frac{\partial g}{\partial \phi_\alpha}$  уравнения Эйлера-Лагранжа и двойная сумма уравнения 2.9 приводят к вкладу энергии взаимодействия электрона с другими электронами. Так как этот вклад энергии отвечает за полное взаимодействие между двумя электронами, то суммируя все электроны, мы сможем посчитать все вклады для двух взаимодействующих электронов. Чтобы скорректировать это двойное сложение, будем использовать коррекцию для слагаемого Хартри:  $-\frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ . Вклад обменно-корреляционного слагаемого в полную энергию должен быть  $\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ , но вариационный подход приводит к тому, что  $\frac{\delta\{n(\mathbf{r})\epsilon[n(\mathbf{r})]\}}{\delta n(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] + n(\mathbf{r}) \frac{\delta\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$ , так что член  $n(\mathbf{r}) \frac{\delta\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$  должен быть снова исключен. В итоге полная энергия этой системы в приближении локальной плотности для Хоэнберга-Кона-Шэма:

$$E_{tot} = \sum_i \epsilon_i - \frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0)} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - n(\mathbf{r}) \frac{\delta\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.19)$$

Как мы уже знаем, подход Хоэнберга-Кона-Шэма дает два приближения: для слагаемого кинетической энергии основного состояния и для обменно-корреляционного слагаемого. Для кинетической энергии основного состояния существует точная формула:

$$\hat{T} = \sum_i n_i \langle \hat{\psi}_i | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \hat{\psi}_i \rangle, \quad (2.20)$$

где  $\hat{\psi}_i$  и  $n_i$  – орбитали и их заполнения, соответственно. В системе взаимодействующих электронов, однако, число слагаемых в сумме становится бесконечным, что ставит большой крест на численном решении. Кон и Шэм [10] заменили это слагаемое кинетической энергией невзаимодействующих электронов

$$T = \sum_i n_i \langle \psi_i | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \psi_i \rangle, \quad (2.21)$$

где  $\psi_i$  –  $N$  наиболее низких собственных состояния одноэлектронного гамильтониана. Несмотря на то что последний является хорошим функционалом плотности, он немного отличается от кинетической энергии (2.20). Эта маленькая разница между точной  $\hat{T}$  и заменной  $T$  потом добавляется в обменно-корреляционное слагаемое через его определение

[22]. Это позволяет нам считать  $T$  как точное значение кинетической энергии, а обменно-корреляционное слагаемое становится единственным приближением в подходе Хоэнберга-Кона-Шэма. Это так же означает, что любые улучшения в расчетах, сделанных по методу Хоэнберга-Кона-Шэма, будут происходить с улучшением обменно-корреляционного функционала.

## 2.2.2 Решение уравнения Хоэнберга-Кона-Шэма: псевдо потенциалы и плоские волны

Чтобы решить уравнение Хоэнберга-Кона-Шэма (2.18), нужно выбрать базисы  $(\psi_i)$ . В идеальном кристалле, структура повторяется периодически, что позволяет нам в вычислениях использовать периодические условия. Электростатический потенциал такой системы также периодичен, а электроны в периодическом потенциале описываются блоховскими волнами. Волна Блоха состоит из двух частей: плоской волны и периодической функции  $u(\mathbf{r})$  с периодом, как у кристаллической решетки:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (2.22)$$

где  $\mathbf{k}$  - волновой вектор, а  $n$  - индекс связи. Теорема Блоха [23, 24] утверждает, что в такой периодической системе собственные функции  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  имеют свойство  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$ , где  $\mathbf{R}$  - вектор решетки. Это прямое следствие из свойства периодической функции  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . Другим общим свойством периодической функции  $u_{n\mathbf{k}}$  является то, что она может быть разложена в ряд Фурье плоской волны, что позволяет нам записать собственную функцию Блоха  $\psi_{n\mathbf{k}}$ , как Фурье образ плоской волны. Отсюда, выбор плоской волны, как базиса для решения уравнения Хоэнберга-Кона-Шэма, становится довольно очевидным. Плоские волны идеально подходят для быстрого преобразования Фурье. Силы Гельмана-Фейнмана [25, 26] не нуждаются в коррекции. Более того, плоские волны позволяют хорошо контролировать конвергенцию базисов. Однако они имеют один серьезный недостаток: медленную конвергенцию. Эта проблема решается с использованием псевдо-потенциалов. Простая идея была предложена в работе Ферми[27], которая заключается в том, чтобы заменить сильнодействующий ионный потенциал, действующий на ядра и тесно связанные основные электроны, на слабодействующий

эффективный потенциал. Так как основные состояния химически инертны, и образование химических связей происходит далеко от ионных ядер, псевдо-потенциал должен иметь точно такие же рассеивающие свойства, как оригинальный потенциал в этой области, тогда как в области ядра он достаточно гладок, чтобы никакие узлы не присутствовали в псевдо-волновой функции. Как следствие этого подхода, основные электроны должны находиться в покое. Для того чтобы получить корректное зарядовое распределение, были разработаны псевдо-потенциалы, которые сохраняют норму.

### 2.2.3 Приближение локальной плотности и обобщённое градиентное приближение

Традиционные методы определения электронной структуры, в частности, метод Хартри-Фока и производные от него, описывают систему с помощью многоэлектронной волновой функции. Основная цель теории функционала плотности, — при описании электронной подсистемы, заменить многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью. Это ведет к существенному упрощению задачи, поскольку многоэлектронная волновая функция зависит от  $3N$  переменных — по 3 пространственных координаты на каждый из  $N$  электронов, в то время как плотность — функция лишь трёх пространственных координат. Как правило, метод теории функционала плотности используется совместно с формализмом Кона-Шэма, в рамках которого трудноразрешимая задача об описании нескольких взаимодействующих электронов в статическом внешнем поле (атомных ядер) сводится к более простой задаче о независимых электронах, которые движутся в некотором эффективном потенциале. Этот эффективный потенциал включает в себя статический потенциал атомных ядер, а также учитывает кулоновские эффекты, в частности, обменное взаимодействие и электронную корреляцию. Описание двух последних взаимодействий и представляет собой основную сложность метода теории функционала плотности в формулировке Кона — Шэма. Простейшим приближением здесь является приближение локальной плотности, основанное на точном расчёте обменной энергии для пространственно однородного электронного газа, который может быть выполнен в рамках модели Томаса — Ферми и из которого можно получить также и корреляционную энергию электронного газа. Метод теории функционала плотности широко применяется для расчётов в физике твёрдого тела с 1970-х годов. В ряде случаев даже использование простого приближения локаль-

ной плотности дает удовлетворительные результаты, соответствующие экспериментальным данным, причём вычислительная сложность метода невысока относительно других подходов к проблеме многих частиц в квантовой механике. Тем не менее, долгое время метод был недостаточно точен для расчётов в области квантовой химии, пока в 1990-х годах не произошёл заметный сдвиг в описании обменного и корреляционного взаимодействий. В настоящее время метод теории функционала плотности является главным подходом в обеих областях. Впрочем, несмотря на прогресс в теории, все ещё имеются проблемы в применении метода к описанию межмолекулярных сил, в особенности Ван-дер-Ваальсовых сил и дисперсионного взаимодействия, а также в расчётах ширины запрещённой зоны в полупроводниках. Сложности с расчётом дисперсионного взаимодействия в рамках теории функционала плотности (которые возникают, как минимум, в том случае, когда этот метод не дополняется другими) делают метод теории функционала плотности малоприменимым для систем, в которых дисперсионные силы являются преобладающими (например, при рассмотрении взаимодействия между атомами благородных газов), или систем, в которых дисперсионные силы имеют тот же порядок, что и другие взаимодействия (например, в органических молекулах). Решение этой проблемы является предметом современных исследований. Основная проблема, связанная с методом теории функционала плотности заключается в том, что точные аналитические выражения для функционалов обменной и корреляционной энергии известны только для частного случая газа свободных электронов. Тем не менее, существующие приближения позволяют рассчитать ряд физических величин с достаточной точностью. В физических приложениях наиболее распространено приближение локальной плотности, в котором принято, что функционал, вычисляемый для некоторой точки пространства, зависит только от плотности в этой точке:

$$E_{XC}[n] = \int \epsilon_{XC}(n)n(r)d^3r, \quad (2.23)$$

Метод обобщённого градиентного приближения (ОГП) также является локальным, но в отличие от метода локальной плотности, учитывает градиент плотности в точке рассмотрения:

$$E_{XC}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \epsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \vec{\nabla}n_{\uparrow}, \vec{\nabla}n_{\downarrow})n(r) d^3r. \quad (2.24)$$

## 2.3 Выбор параметров используемых в расчетах

Все расчеты, представленные в дипломной работе, проводились с помощью программного комплекса VASP (The Vienna Ab initio Simulation Package), позволяющего моделировать процессы взаимодействия между атомами в рамках теории функционала электронной плотности. Данный программный комплекс позволяют рассчитывать системы с большим числом атомов. Прежде чем приступить к численным расчетам, необходимо выбрать параметры, с помощью которых электронные и структурные свойства нанопроводов иридия на поверхности германия были бы определены корректно. Далее мы рассмотрим произведенные тесты и сравнения различных систем германия.

Выберем приближение, которое более корректно описывает структурные свойства германия. Для этого необходимо вычислить параметр решетки в разных приближениях и сравнить его с экспериментальным значением. Кристаллическая решетка германия представляет из себя гранецентрированную - кубическую решетку типа "алмаз" с постоянной решетки  $5.6575 \text{ \AA}$ . Для интегрирования по зоне Бриллюена использовалась Монкхорст-Пак сетка k-точек  $21 \times 21 \times 21$ . Энергия идеального кристалла германия из расчета на один атом,  $E_{bulk}$ , была рассчитана с использованием кинетической энергии отсечки 345 эВ. Параметры решетки и энергии идеального кристалла были рассчитаны для приближения локальной плотности (ПЛП) и обобщённого градиентного приближения (ОГП.) Для ПЛП потенциалов параметр решетки немного меньше экспериментального значения, приблизительно на 0.35%, а ОГП завышает параметр решетки на 2%. Однако энергию связи для идеального кристалла ПЛП завышает на 0.8 eV, а ОГП занижает на 0.03 eV. Результаты для параметра решетки, энергии связи и минимальной энергии системы представлены в таблице 2.1. Графики зависимости энергии системы от параметра решетки показан на рисунке 2.2.

Из сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными для идеального кристалла германия было выбрано ОГП приближение, поскольку, несмотря на неточное воспроизведение значения параметра решетки, энергия системы описывается более корректно.

Величина	ПЛП	ОГП	Эксперимент
$a$ (Å)	5.647	5.779	5.6575 <sup>[70]</sup>
$E_{bulk}$ , эВ	-5.175	-4.520	-
$E_{coh}$ , эВ	-4.616	-3.821	-

Таблица 2.1. Результаты расчетов объемной ячейки германия с помощью VASP и сравнение с экспериментально полученными значениями.

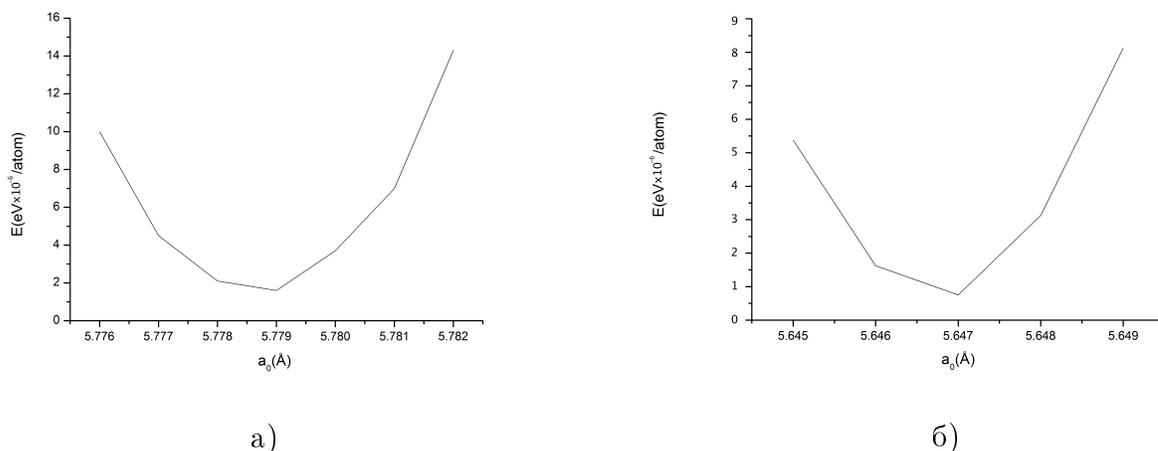


Рис. 2.2. Зависимость минимума энергии от значения постоянной решетки для а) ОГП (Нулевое значение энергии соответствует -4.520682 эВ/атом); б) ПЛП (Нулевое значение энергии соответствует -5.175051 эВ/атом).

Поверхность германия была смоделирована путем увеличения размера расчетной ячейки по вертикали на 1.5 нм, так чтобы поверхностный слой не взаимодействовал с нижними слоями. Пара нижних слоев были зафиксированы, чтобы смоделировать внизу подобие идеального кристалла. Однако поверхность германия при некоторых внешних условиях деформируется. В работе [28] рассмотрены все варианты структуры поверхности германия в зависимости от различных условий. Базовым элементом всех экспериментов в данной дипломной работе является кристалл германия (001). Этот полупроводник используется в качестве подложки для напыления различных металлов, которые могут спровоцировать рост нанопроводов. Если обрезать идеальный кристалл по направлению [001], внешние атомы в идеальном случае будут образовывать кубическую решетку [28], однако свободные связи приводят к димеризации на поверхности, чтобы уменьшить ее свободную энергию [29–31]. Это дает возможность существования различных реконструкций, в которых конфигурации димеров приводят к уменьшению энергии системы [32]. На

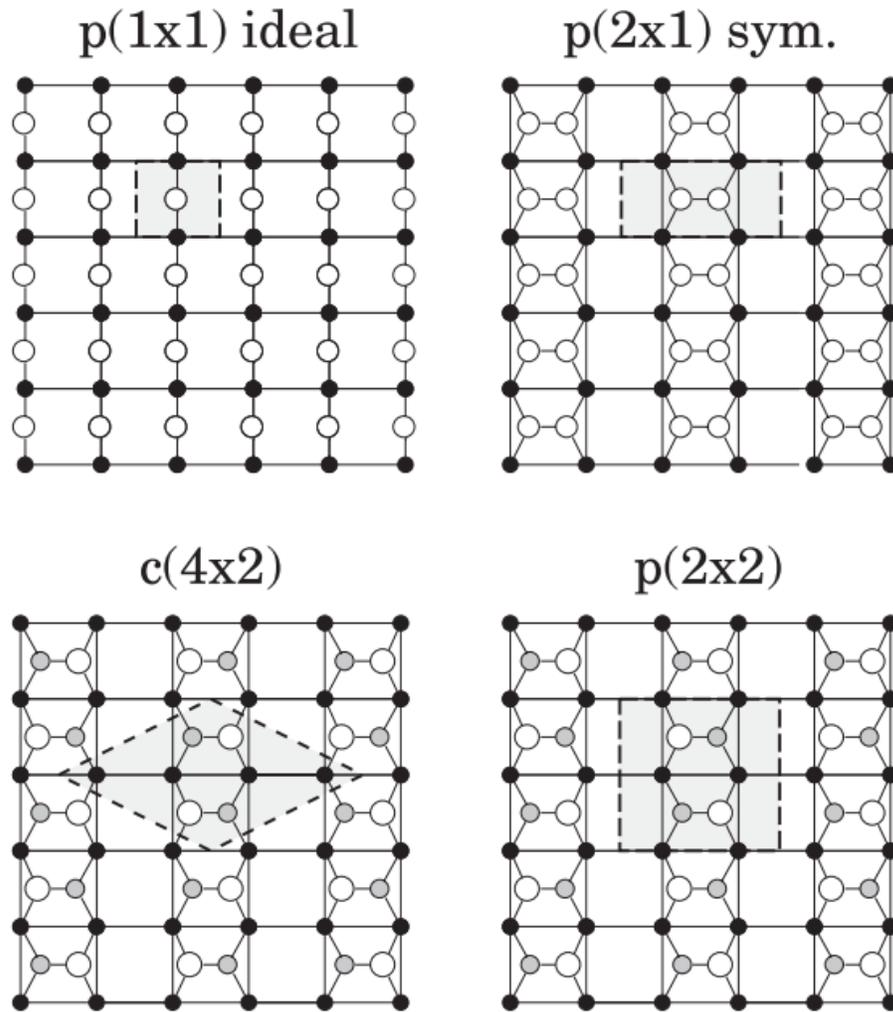


Рис. 2.3. Модели реконструкций поверхности Ge(001): а)  $p(1 \times 1)$  ideal – нереконструированная поверхность, б)  $p(2 \times 1)$ , в)  $c(4 \times 2)$ , г)  $p(2 \times 2)$  – димерные реконструкции.

рисунке (2.3) видны идеальная нереконструированная поверхность  $p(1 \times 1)$  и три типичные реконструкции поверхности Ge(001). При низких температурах, поверхность германия составлена из двух асимметричных димерных реконструкций:  $p(2 \times 2)$  в фазе изгиба и  $c(4 \times 2)$ , находящаяся вне фазы изгиба димерных рядов, соответственно. Симметричная конфигурация  $p(2 \times 1)$  может наблюдаться при комнатной температуре, когда тепловой энергии достаточно для быстрого переключения между обоими асимметричными димерами.

Далее в расчетах была использована поверхность с реконструкцией  $c(4 \times 2)$

## 2.4 Метод моделирования псевдо-СТМ изображений

Терсофф и Хаманн впервые предложили способ моделирования СТМ эксперимента [35, 36]. Они показали, что туннельный ток в СТМ эксперименте пропорционален локальной плотности состояний. В первом приближении временной теории возмущения для тока, текущего от иглы к образцу и от образца к игле можно записать выражение [37]:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu), \quad (2.25)$$

где  $f(E)$  – функция Ферми,  $V$  – приложенное напряжения,  $M_{\mu\nu}$  – матрица (туннелирования) возмущенного потенциала между состоянием иглы  $\psi_\nu$  с энергией  $E_\nu$  и состоянием поверхности  $\psi_\mu$  с энергией  $E_\mu$ . При малом напряжении и при низкой температуре уравнение (2.25) можно записать в виде:

$$I = \frac{2\pi e^2 V}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F), \quad (2.26)$$

где матрица туннелирования согласно Бардину должна быть [37]:

$$M_{\mu\nu} = \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \right) \int (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) d\mathbf{S}, \quad (2.27)$$

где, в свою очередь, интеграл берется по поверхности в барьере между иглой и образцом. В случае, если иглу считать точечной, выражение (2.26) упрощается до:

$$I \sim \sum |\psi_\nu(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_\mu - E_F). \quad (2.28)$$

Выражение (2.28) является локальной плотностью электронных состояний поверхности при  $E_F$ . Другими словами, экспериментально измеренная поверхность при постоянном токе эквивалентна расчетной поверхности при постоянной зарядовой плотности, начиная со значений близких к  $E_F$ .

При моделировании СТМ изображений наноструктур в дипломной работе было использовано это самое простое приближение. Одной из главных причин является отсутствие информации о структуре иглы СТМ. Учет структуры СТМ усложнил бы вычисле-

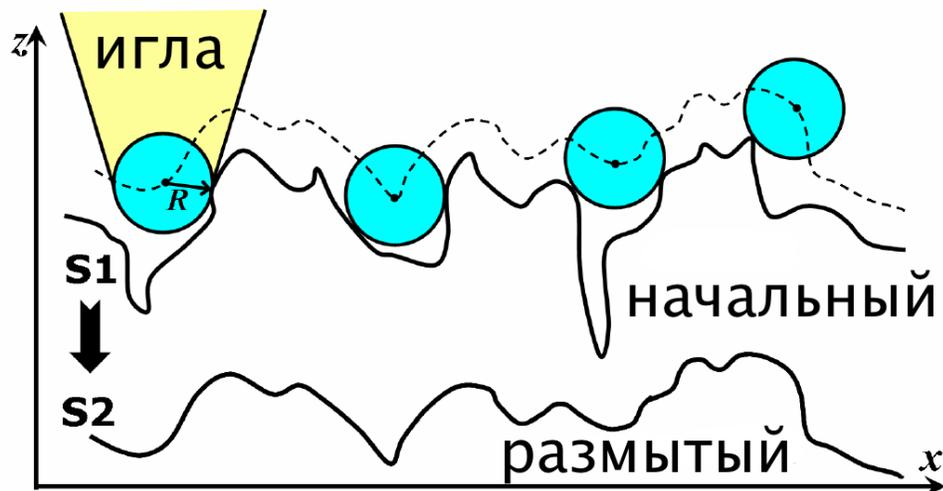


Рис. 2.4. Схематичный одномерный рисунок, отображающий принцип графического размытия. Профиль S1 генерируется в приближении точечного наконечника СТМ иглы, затем размывается с помощью следа перемещения круга радиуса  $R$  по профилю S1. Результатом является профиль S2.

ния. Поскольку игла СТМ в нашей модели является точечным объектом то, детализация в смоделированных СТМ изображениях намного больше, чем возможная в эксперименте. В реальном СТМ эксперименте, ширина иглы имеет конечные размеры, что приводит к размытию изображения, относительно псевдо-СТМ изображения. Итак, становятся возможными два подхода к моделированию иглы в расчетах:

1. **Физический подход** – эта, на первый взгляд, простая и очевидная идея – произвести физический расчет геометрии наконечника иглы, на самом деле очень затратна по времени, а сами расчеты будут трудоемки.
2. **Графическое размытие** – подход, в котором изображение размывается добавлением шума.

Физическая идея, стоящая за этим подходом состоит в том, что ток течет по пути наименьшего сопротивления, скажем, кратчайший путь между центром наконечника и образцом, предполагая постоянное сопротивление в каждой из трех областей (наконечник, вакуумный барьер, поверхность). Это дает сферу радиуса  $R$  с центром в точечном источнике. Двигая эту сферу над профилем S1 и строя  $z$  координату ее центра, как функцию  $x$  и  $y$  получаем новый профиль S2 (см рисунок 2.4). По сравнению с физическим подходом, этот метод очень быстр, однако, он позволяет лишь качественно сравнить эксперимент и

теоретическую модель.

# Глава 3

## Структурные свойства Ir/Ge(001)

### 3.1 Формирование и структура нанопроводов иридия

После очистки поверхности Ge(001), последующее напыление иридия и, в дальнейшем, отжиг приводят к формированию наноструктур. На рисунке 3.3 а) показано СТМ изображение поверхности после напыления в одном из экспериментов. Стоит отметить, что подобные СТМ изображения характерны для всей серии экспериментов и нанопровода являются самыми ярковыраженными особенностями поверхности Ir/Ge(001). Для полного понимания того, как иридий влияет на поверхность Ge(001), и изучения, какие структуры являются предпочтительными для конкретного количества Ir, поверхность была просканирована и проанализирована для различного количества напыленного иридия.

#### 3.1.1 Формирование структур при малой концентрации иридия

Первый цикл напыления был сделан с очень коротким временем напыления 60 секунд, что привело к покрытию менее одного монослоя. При сканировании поверхности при 77 К, можно заметить, что даже при таком небольшом количестве иридия появляются изменения по сравнению с чистой поверхностью германия. Само собой, иридиевые проводящие наноструктуры являются редкими гостями при таких параметрах. Стала очевидной необходимость увеличить количество иридия, путем увеличения времени напыления. Действительно, это привело к существенному увеличению количества наблюдаемых нанопроводов (см. рис. 3.1). Детальный анализ СТМ изображений показывает, что формирующиеся нанопровода расположены вдоль направления [110] (см. рисунок 3.3 а). Формирование проводящих наноструктур иридия приводит также к образованию поверхностных дефектов. На рисунке 3.3 б) отчетливо виден нанопровод, состоящий из цепочки димеров. Сам нанопровод не имеет дефектов. В дальнейшем был проведен анализ СТМ изображений, в результате чего были получены ха-

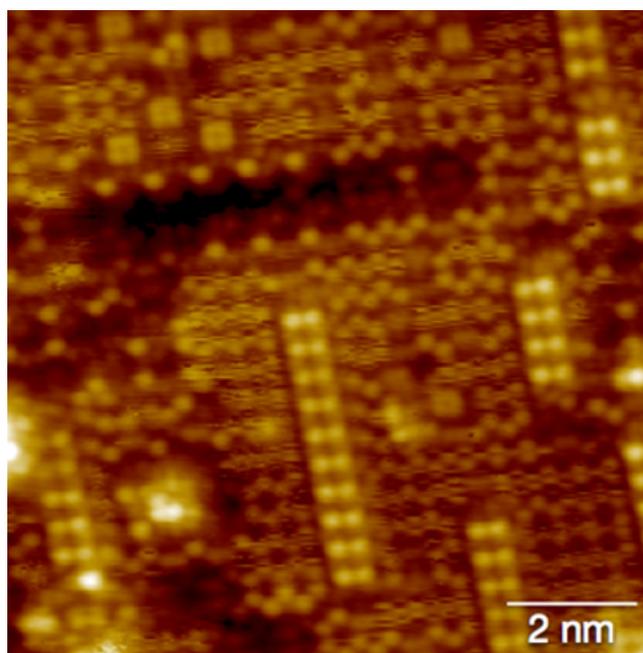


Рис. 3.1. СТМ изображение Ir/Ge(001) при напылении суб-монослоя иридия.

рактерные размеры. В частности, исходя из анализа этих снимков, были получены средние расстояния между димерами, между атомами иридия в димерах, а также их длина. На рисунке 3.3 б) показаны направления, вдоль которых проводились измерения. На основании этих измерений была собрана статистика по характерным размерам нанопроводов. Ширина нанопровода 0.57 нм. Расстояние между димерами в проводе составляет 0.8 нм. Еще одной характерной особенностью является то, что провода преимущественно формируются длинами 4.8, 9.6 и 14.4 нм. Подобное поведение длины провода является убедительным доказательством его электронной стабилизации. Другими словами, мы предполагаем, что квантовая интерференция электронных состояний в проводе приводит к тому, что провода формируются именно такой длины. Вдобавок к вышесказанному, 4.8, 9.6 и 14.4 нм кратны половине длины волны Ферми.

### 3.1.2 Формирование структур при большой концентрации иридия

Другой экстремальный случай так же выявил изменение поверхности Ge(001). После цикла 180 секундного напыления иридия (то есть мы добавили почти монослой иридия), было замечено изменение всей площади поверхности, оказалось, что иридий экстенсивно покрывает структуру проводами. В таком случае у нанопроводов отсутствует предпочтительная длина, однако, теперь они разрастаются до максимально возможной длины, чтобы

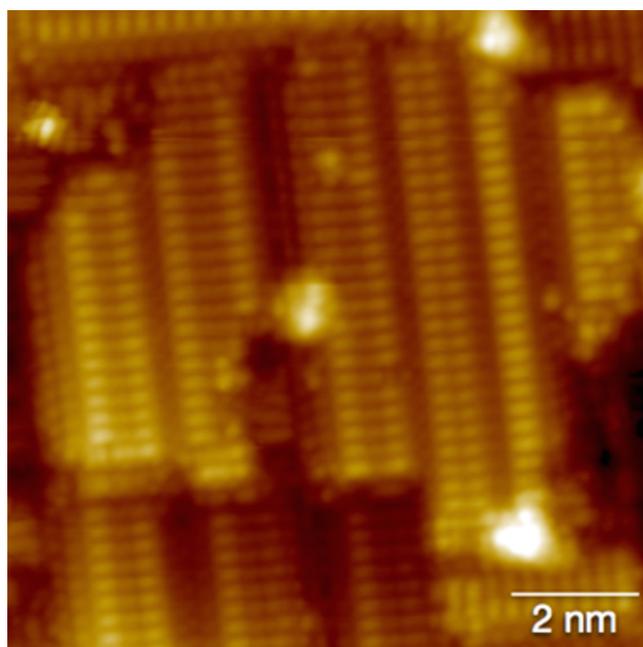


Рис. 3.2. СТМ изображение Ir/Ge(001) при напылении монослоя иридия.

покрыть всю террасу. Мы так же заметили, что некоторые нанопровода могут пересекаться, что очень удивило. Однако, изменив напряжение смещения на противоположное по знаку, было обнаружено, что на самом деле они находятся на разных террасах. Также сами нанопровода отличаются от тех, что мы видели при напылении суб-монослоя, они имеют ярковыраженные края, однако расстояния между ними значительно больше, чем в суб-монослойном случае. При большем времени напыления иридий не только покрывает всю поверхность, но даже образует структуры в несколько слоев. На рисунке 3.2 показана поверхность Ir/Ge(001) после 20 минутного цикла напыления. *Общий вывод* из проведенных экспериментов: увеличение концентрации Ir приводит к увеличению количества нанопроводов и уменьшению количества отдельных атомов.

## 3.2 Оптимальные условия проведения ростовых экспериментов

На основании проведенных экспериментов были выявлены оптимальные условия для формирования и наблюдения нанопроводов Ir/Ge(001). Образцы поверхности Ge(001) были получены из плоских 3-дюймовых односторонне отполированных пластин n-типа. Образцы были смонтированы на держателях Mo. Контакт образцов с любым другим металлом

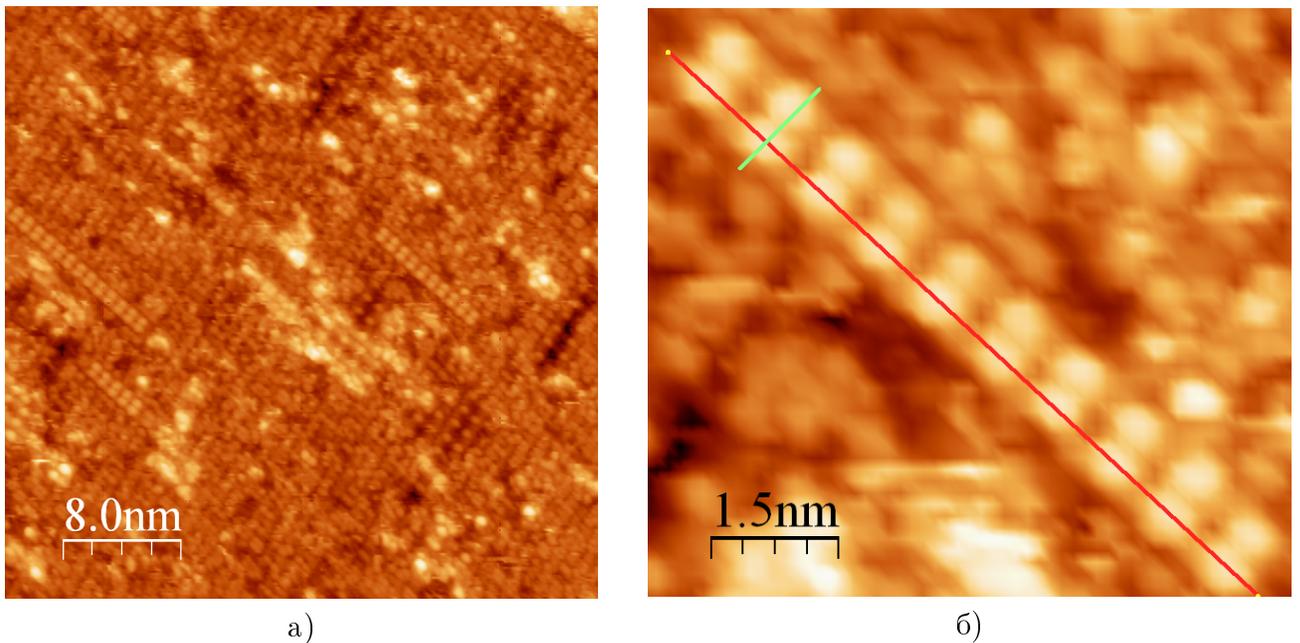


Рис. 3.3. СТМ снимки: а) Образец Ir/Ge(001) б) Нанопровод Ir. Линиями обозначены направления при измерении профиля нанопровода.

тщательно избегался в процессе подготовки. Чистая поверхность Ge(001) была получена за несколько циклов длительного 800 эВ  $Ar^+$  ионного распыления с последующим отжигом образца при  $1100(\pm 25)$  К [28]. После отжига поверхность образцов имела вполне упорядоченный  $(2 \times 1)/C(4 \times 2)$  доменный шаблон. Далее,  $(0.01 - 0.3)\%$  монослоя Ir напылялось на поверхность при помощи резистивного нагрева Ir (99.9%). Напыление проходило при комнатной температуре. После напыления образец отжигали заново при температуре в интервале от 450 до 650 К. Перед размещением его в СТМ камере, образец охлаждали до комнатной температуры. Анализы геометрии и структуры проводились на УВБ СТМ компании Omicron при комнатной температуре под давлением  $5 \times 10^{-11}$  миллибар. Вольтамперные характеристики (ВАХ) записывались с цепи обратной связи 0.5 нА и  $-1$  В.

### 3.3 Моделирование структуры Ir/Ge(001)

Для исследований структурных свойств нанопроводов иридия была построена поверхность Ge(001). После нахождения минимума энергии для поверхности Ge(001), было обнаружено, что происходит реконструкция поверхности  $c(4 \times 2)$ , что подтверждено и экспериментально. Далее, на поверхность германия были добавлены атомы иридия. При таком расположении атомов иридия они сразу же погружаются в поверхность при взаимодей-

ствии с атомами германия. Поэтому далее были рассмотрены разные варианты размещения нанопроводов иридия на поверхности Ge(001). Среди всевозможных вариантов только у двух, изображенных на рисунке 3.4, энергия связи оказалась отрицательной. Поэтому далее только эти две модели будут рассмотрены. В первой – нанопровода Ir погружены в поверхность Ge(001) (см. рис. 3.4 а). В этом случае нанопровода выталкивают атомы германия вверх, таким образом вдоль провода располагается еще цепочка атомов германия. Вторая модель (см. рис. 3.4 б) представляет собой точную копию первой модели, но с удаленным рядом атомов германия.

Таблица 3.1. Характерные размеры нанопроводов Ir на поверхности Ge(001)

Модель	Ширина нанопровода, Å	Расстояние между димерами, Å
1	4.36	8.00
2	5.16	8.00
Эксперимент	5.70	8.00

Значения ширины нанопроводов и расстояния между димерами приведены в таблице 3.1. Как видно из нее значения близки к экспериментальным.

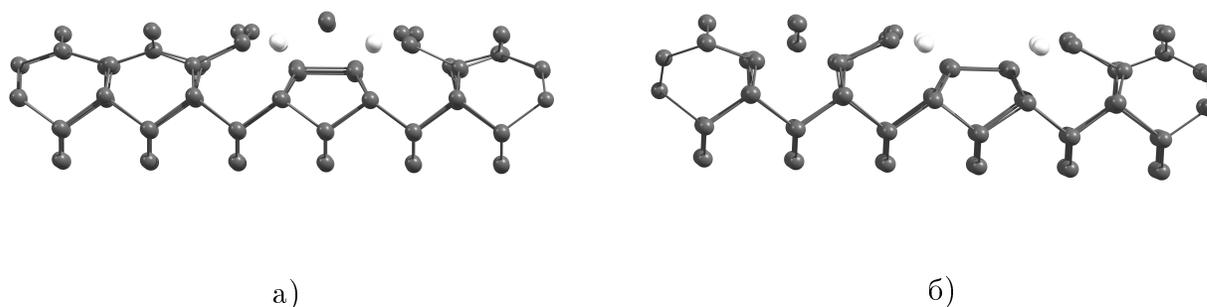


Рис. 3.4. Изображения нанопроводов Ir на поверхности Ge(001). а) Модель 1 и б) Модель 2.

### 3.4 Сравнение экспериментальных данных с теоретическими расчетами

Выше было показано, что ни расчет энергии, ни сравнение характерных размеров нанопровода с экспериментальными значениями не позволяет определить структуру нанопроводов. Ситуация похожа на ту, что была показана в работе [6] с нанопроводами Pt/Ge(001).

Поэтому необходимо сравнить смоделированные СТМ изображения для рассматриваемых моделей с экспериментальными, по аналогии с работой [6], где предложенная модель и ее СТМ снимки дали неожиданный результат.

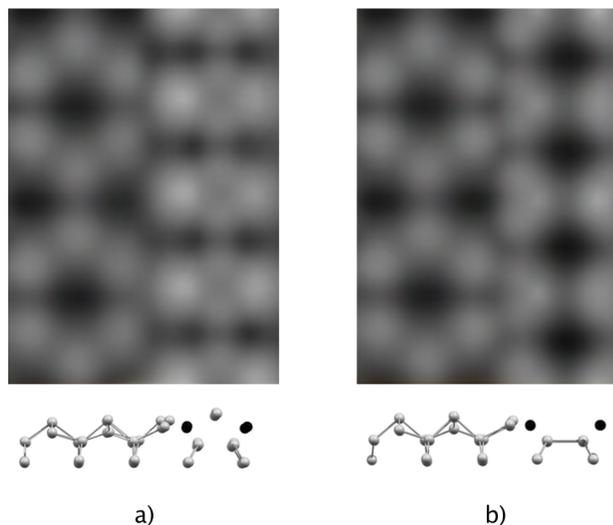


Рис. 3.5. Псевдо-СТМ изображения Ir/Ge(001) и их атомная структура для а) Модели 1 и б) Модели 2.

Используя приближение Терсоффа и Хаманна, были смоделированы СТМ изображения для двух моделей Ir/Ge(001). Смоделированные псевдо-СТМ изображения для моделей 1 и 2, соответственно, представлены на рисунке (3.5). Как видно из рисунка (3.5), шестиугольники с левой стороны соответствуют поверхности германия, а полоска с правой стороны нанопроводу иридия. На рисунке 3.6 представлены псевдо-СТМ снимки двух моделей 1 и 2 для сравнения с реальным СТМ-изображением. При сравнении псевдо-СТМ изображений с реальными СТМ изображениями не было замечено существенных различий. Однако сразу заметно то, что более всего на реальные снимки похожа модель 2. На ней в цепочке нанопроводов между атомами ярко-выраженные темные области, откуда следует, что в этих областях нет атомов в верхнем слое. В других моделях имеются атомы германия, которых не видно на реальных снимках.

В рамках теории функционала электронной плотности были изучены структурные свойства нанопроводов Ir на поверхности Ge(001). Среди большого количества рассмотренных систем, только две модели оказались энергетически предпочтительными, т.е. с отрицательной энергией связи. Было выявлено, что атом иридия при попадании его на поверхность сразу же погружается в нее. Сравнение псевдо-СТМ изображений, предло-

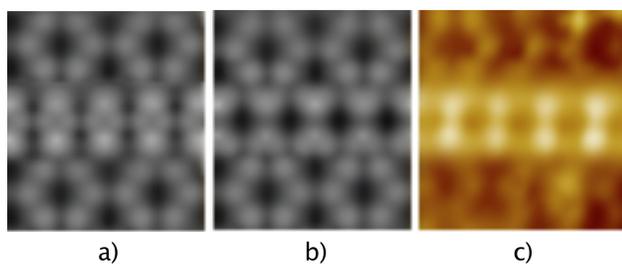


Рис. 3.6. Сравнение псевдо-СТМ изображений лучших моделей а) 1 и б) 2 с реальным изображением с) эксперимента.

женных моделей, с экспериментальными СТМ изображениями позволило сделать вывод о том, что наиболее похожей на эксперимент является модель 2. Таким образом, была определена геометрия и структура нанопроводов и поверхности. Характерные размеры проводов совпадают со значениями, полученными в эксперименте. Было установлено, что формирование нанопроводов сопровождается деформацией поверхности, в частности пропадает один ряд атомов германия.

# Глава 4

## Основные результаты и выводы

- Определены оптимальные условия для формирования проводов Ir на поверхности Ge(001). Рост проводов происходит при концентрациях иридия (0.01–0.3)% монослоя и последующем отжиге при температуре 1100 К.
- При помощи СТМ определены геометрия и характерные размеры нанопроводов Ir на поверхности Ge(001). Установлено, что нанопровода состоят из димеров иридия, расстояние между которыми равно 0.8 нм. Ширина нанопроводов – 0.57 нм, а их длина всегда кратна 4.8 нм, что соответствует половине длины волны Ферми.
- На базе теории функционала плотности, разработана методика, которая позволяет исследовать структурные и электронные свойства наноструктур.
- С помощью расчетов из первых принципов исследованы структурные свойства квази-одномерных массивов из нанопроводов иридия. Рассчитанные характерные размеры нанопроводов совпадают с экспериментальными значениями. Установлено, что цепочки атомов иридия формируются погруженными в поверхность Ge(001).
- Показано, что формирование нанопроводов приводит к деформации поверхности и исчезновению ряда германия на поверхности.

# Литература

- [1] Tijs F. Mocking, Pantelis Bampoulis, Nuri Oncel, Bene Poelsema, and Harold J. W. Zandvliet. Electronically stabilized nanowire growth. *Nat Commun*, 4, 08 2013.
- [2] J. H. G. Owen, K. Miki, H. Koh, H. W. Yeom, and D. R. Bowler. Stress relief as the driving force for self-assembled bi nanolines. *Phys. Rev. Lett.*, 88:226104, May 2002.
- [3] Danny E. P. Vanpoucke and Geert Brocks. Formation of pt-induced ge atomic nanowires on pt/ge(001): A density functional theory study. *Phys. Rev. B*, 77:241308, Jun 2008.
- [4] A. Safaei, A. van Houselt, B. Poelsema, H. J. W. Zandvliet, and R. van Gastel. Dynamics of the wetting-induced nanowire reconstruction of au/ge(001). *Phys. Rev. B*, 88:085415, Aug 2013.
- [5] Arie van Houselt and Harold J. W. Zandvliet. *Colloquium* : Time-resolved scanning tunneling microscopy. *Rev. Mod. Phys.*, 82:1593–1605, May 2010.
- [6] Danny E. P. Vanpoucke and Geert Brocks. Pt-induced nanowires on ge(001): A density functional theory study. *Phys. Rev. B*, 81:085410, Feb 2010.
- [7] D. R. Bowler. Structure of atomically perfect lines of bismuth in the si(001) surface. *Phys. Rev. B*, 62:7237–7242, Sep 2000.
- [8] Danny Eric Paul Vanpoucke. *Ab initio study of Pt induced nanowires on Ge(001)*. PhD thesis, Enschede, September 2009.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [11] G. Kresse and J. Hafner. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47:558–561, Jan 1993.

- [12] G. Kresse and J. Hafner. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B*, 49:14251–14269, May 1994.
- [13] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1):15–50, 1996.
- [14] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169–11186, Oct 1996.
- [15] Клавсюк А. Л. *Теоретические исследования физических свойств наноструктур на поверхности меди*. PhD thesis, Москва, 2009.
- [16] Цысарь К. М. *Теоретическое исследование атомной структуры и квантовых свойств металлических наноконтактов и нанопроводов*. PhD thesis, Москва, 2011.
- [17] Danny E P Vanpoucke. Modeling 1d structures on semiconductor surfaces: synergy of theory and experiment. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(13):133001, 2014.
- [18] А. М. Салецкий А. Л. Клавсюк. Формирование и свойства металлических атомных контактов. *Успехи физических наук*, 185(1009):133001, 2015.
- [19] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [20] B H Bransden and C J Joachain. *Physics of Atoms and Molecules; 2nd ed.* Prentice-Hall, Harlow, 2003.
- [21] A. Avogadro. Essai d'une maniere de d'eterminer les masses relatives molecules elementaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons. *Journal de Physique*, 73:58–76, 1811.
- [22] I. Turek, V. Drchal, J. Kudrnovsky, M. Sob, and P. Weinberger. *Electronic Structure of Disordered Alloys, Surfaces and Interfaces*. Kluwer Academic Publishers, Norwell, Massachusetts, 1997.

- [23] G. Floquet. Sur les équations différentielles linéaires à coefficients périodiques. *Ann. de l'Éc. Norm. (2)*, 12:47–89, 1883.
- [24] Felix Bloch. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*, 52(7-8):555–600, 1929.
- [25] H. Hellmann. *Einführung in die Quantenchemie*. Franz Deuticke, 1937.
- [26] R. P. Feynman. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, 56:340–343, Aug 1939.
- [27] Enrico Fermi. Sopra lo spostamento per pressione delle righe elevate delle serie spettrali. *Il Nuovo Cimento (1924-1942)*, 11(3):157–166, 1934.
- [28] Harold J.W. Zandvliet. The  $ge(0\ 0\ 1)$  surface. *Physics Reports*, 388(1):1 – 40, 2003.
- [29] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth. Structure and adsorption characteristics of clean surfaces of germanium and silicon. *The Journal of Chemical Physics*, 30(4), 1959.
- [30] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth. Scanning tunneling microscopy of  $si(001)$ . *Phys. Rev. B*, 34:5343–5357, Oct 1986.
- [31] R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth.  $Si(001)$  dimer structure observed with scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 55:1303–1306, Sep 1985.
- [32] D. J. Chadi. Atomic and electronic structures of reconstructed  $si(100)$  surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 43:43–47, Jul 1979.
- [33] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 50:1998–2001, Jun 1983.
- [34] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 31:805–813, Jan 1985.
- [35] J. Bardeen. Tunnelling from a many-particle point of view. *Phys. Rev. Lett.*, 6:57–59, Jan 1961.

# Публикации

- **Н. С. Кабанов**: Исследование структуры нанопроводов Ir на поверхности Ge(001). Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015» — М.: МАКС Пресс, 2015.
- **Nikolay Kabanov**, Alexander Saletsky, Andrey Klavsyuk: Atomic structure of Ir nanowires on Ge(001). 31st European Conference on Surface Science (ECOSS-31), Barcelona 2015, Book of Abstracts
- Andrey Klavsyuk, Aleksey Syromjatnikov, **Nikolay Kabanov**, Alexander Saletsky: Atomic one-dimensional system stabilized by surface-state electrons. 30th European Conference on Surface Science (ECOSS-30), Antalya 2014, Book of Abstracts

# Благодарности

Посвящаю эту главу всем коллегам, преподавателям, друзьям и моей семье, которые помогли профессиональными, и не только, советами, моральной и технической поддержкой и просто сделали мою жизнь насыщенной и увлекательной за годы обучения на физическом факультете.

Прежде всего, я хочу выразить благодарность Андрею Леонидовичу Клавсюку, моему научному руководителю. Спасибо за Вашу безграничную поддержку за время моего обучения на кафедре общей физики. Не могу переоценить Вашу помощь в подготовке этой работы, а также в обучении меня всем навыкам исследователя, а также за помощь даже в нерабочее и отпускное время.

Благодарю профессора Александра Михайловича Салецкого за постоянный контроль за моей научной деятельностью и ценные советы при обсуждении результатов. Вы помогли мне направить мою энергию в нужное русло.

Выражаю благодарность всем членам группы теоретических исследований наноструктур: Колесникову Сергею Владимировичу, Цысарь Ксении Михайловне, Смеловой Екатерине Михайловне за дружелюбную рабочую атмосферу и профессиональные советы; своим одногруппникам Сергею Докукину, Олегу Дроздову, Ивану Ситникову за сплоченность и поддержку в учебных вопросах, отдельно хочу поблагодарить Алексея Сыромятникова за помощь в оформлении диплома и открытость и желание помочь в решении трудных задач.

Огромное спасибо профессору Гарольду Зандфлиту за прекрасную возможность проявить себя в роли экспериментатора, ценные советы по научной тематике; профессору Александру Авраамовичу Голубову за неоценимую поддержку во время пребывания в Твенте, а также благодарю всех членов группы PIN университета Твенте за советы по эксперименту и прекрасное время, проведенное в Нидерландах.

Я очень благодарен своей семье за безустальную поддержку. Вы помогаете мне находить в себе силы справляться с любыми трудностями на жизненном пути.

Николай Сергеевич Кабанов

декабрь 2015 г.