

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

На правах рукопису

Розуван Тамара Станіславівна

УДК 535.016

**ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ЕЛЕКТРОННА БУДОВА
ПОВЕРХНЕВИХ НАНОСТРУКТУР
З РІЗНИМ ТИПОМ АТОМНОГО ВПОРЯДКУВАННЯ.**

01.04.05 – Оптика, лазерна фізика

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата
фізико-математичних наук

Науковий керівник
Поперенко Леонід Володимирович
докт. фіз.-мат.наук, проф.

Київ – 2017

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	11
1.1 Оптичні і структурні властивості вуглецевих алотропів: вуглецеві нанотрубки, графени.....	11
1.2 Оптичні і морфологічні структурні властивості кремнію.....	15
1.3 Оптичні і поверхневі структурні властивості хрому.....	18
1.4 Оптичні і поверхневі структурні властивості міді.....	20
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	24
2.1 Спектральний еліпсометричний метод і установка для дослідження оптичних сталей $n(\omega)$ і $k(\omega)$	24
2.2 Скануюча тунельна , атомно-силова та магнітно-силова мікроскопія наноструктур.....	26
2.3 Квантовомеханічні обчислення параметрів молекул на основі наближених розв'язків стаціонарного рівняння Шредінгера.....	28
РОЗДІЛ 3. ОПТИЧНІ І МОРФОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ УТВОРЕНЬ ВУГЛЕЦЮ.....	34
3.1. Спектри поглинання та скануюча тунельна мікроскопія вуглецевих нанотрубок.....	34
3.2 Експериментальне і теоретичне визначення просторового розподілу електронної густини вуглецевої нанотрубки.....	38
3.3. Параксіальний розв'язок рівняння Шредінгера для де-Бройлівських хвиль електронів у вуглецевих нанотрубках.....	42
3.4 Експериментальне вивчення типу провідності вуглецевих нанотрубок та типу кристалічної ґратки напівпровідникової нанотрубки.....	47
3.5 Оптичні властивості і просторовий розподіл електронної густини шарів графену на мідній підкладці	51

3.6 Оптична анізотропія наноструктурованої поверхні піролітичного графіту.....	62
РОЗДІЛ 4. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПОВЕРХОНЬ КРЕМНІЮ, ХРОМУ ТА ОКСИДІВ НА ПОВЕРХНІ МІДІ.....	69
4.1. Вплив шорсткості поверхні і шару оксиду на оптичні константи кремнію виміряні за еліпсометричною методикою.....	69
4.2 Вивчення просторової структури наноострівців на поверхні кремнію.....	75
4.3. Магнітне нановпорядкування в полікристалічному і монокристалічному хрому.....	80
4.4. Визначення розподілу густини електронних станів та оптичних дисперсійних кривих оптичної провідності хрому з різним типом впорядкування кристалічної ґратки та спінової структури.....	85
4.5. Вивчення просторового розподілу оксидованих нанокластерів на поверхні міді.....	90
4.6. Особливості просторового розподілу густини електронних станів та дисперсійних кривих густини електронних станів оксидованих нанокластерів на поверхні міді.....	93
ВИСНОВКИ.....	98
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	100

ВСТУП

Актуальність теми

Одним з напрямків сучасної оптики, що активно розвивається, є напрям, що пов'язаний з дослідженням наноб'єктів на металевій чи напівпровідниковій поверхні або дослідження наноструктурованих під дією зовнішніх чинників поверхонь. Наразі знайдено можливості створення широкого класу таких об'єктів: наноострівців, нанотрубок, матеріалів з пониженою розмірністю (графенів). Розвиток цього напрямку тісно пов'язаний з практичними аспектами створення електронних та електронно-оптичних пристроїв з розмірами робочих елементів в нанометровому діапазоні. З точки зору класичної оптики такого типу дослідження мають дві фундаментальні особливості. По-перше, врахувати розміри наноструктур, з якими взаємодіє світло, на декілька порядків менші від довжини хвилі світла, що ставить задачу подальшого розвитку певних оптичних підходів для описання взаємодії світла і речовини. По-друге, розглядати взаємодію електромагнітної хвилі з металом чи напівпровідником і індуковані нею носії електричного заряду у просторово локалізованих об'ємах того ж самого порядку малості, як і їх де-Бройлівська довжина хвилі. Це автоматично призводить до врахування квантово-механічних явищ (наприклад, тунельний ефект), які можуть кардинально змінювати фізичні параметри поверхні.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Робота виконувалась в рамках наукової теми №11БФ051-01 “Фундаментальні дослідження в галузі фізики конденсованого стану і елементарних частинок, астрономії і матеріалознавства для створення основ новітніх технологій”, номер державної реєстрації 0111U004954.

Мета і задачі дослідження

Мета досліджень, представлених у дисертації, є: 1) з'ясування взаємозв'язку специфіки атомної будови наноструктур з дисперсійними залежностями густини електронних станів в приповерхневому шарі. 2) встановлення енергетичної схеми наноструктурованих поверхонь, сформованих під дією хімічних процесів та магнітних сил.

Основним завданням роботи було 1) встановлення енергетичної схеми наноструктурованих поверхонь, сформованих в тому числі під дією хімічних процесів та магнітних сил, ; 2) з'ясування впливу квантовомеханічних процесів, в тому числі процесів, пов'язаних з проходженням де-Бройлівських хвиль електрона на форму спектрів (дисперсію густин електронних станів) наноструктурованих поверхонь.

Для виконання поставлених завдань було заплановано:

- провести спектрально- та кутово-залежні еліпсометричні виміри наноструктурованих поверхонь;

- провести атомно-силову та скануючу тунельну мікроскопію нанооб'єктів на поверхнях з різним типом провідності з метою експериментального вивчення їх атомної будови;

- теоретично розрахувати енергетичні зони наноструктур на поверхні з використанням квантово-механічних методик функціоналу густини та варіаційних методик в базисних функціях наближеного розв'язку рівняння Шредінгера за методикою Хартрі-Фока.

Об'єкт дослідження – взаємодія оптичного випромінювання з наноструктурами та наноструктурованими поверхнями різного типу провідності на поверхні провідних тіл.

Предмет дослідження – вуглецеві наноструктури на поверхні піролітичного графіту, нанотрубки та графени на поверхні міді а також наноструктурована поверхня хрому, кремнію і оксидованої поверхні міді.

Методи дослідження

- спектральна та кутово-залежна еліпсометрія наноструктурованих поверхонь напівпровідників та металів;

- атомно-силова та скануюча тунельна мікроскопія наноструктурованих поверхонь для експериментального вивчення фізичних процесів на цих поверхнях;

- теоретичний розрахунок енергетичних зон поверхневих наноструктур з використанням методик функціоналу густини з базисними функціями наближених розв'язків рівняння Шредінгера за методикою Хартрі-Фока.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у наступному:

1. Проведено комплексне (оптичне, атомно-силове, тунельно-мікроскопічне та теоретичне) дослідження вуглецевих наноструктур та поверхневих наноструктур для міді, хрому і кремнію, що дозволило виявити оптичну анізотропію вуглецевих наноструктур.

2. З'ясовано, що розмір і форма наноструктур суттєво впливають на оптичні і інші фізичні властивості досліджених об'єктів, а саме, призводять до оптичної анізотропії наноструктурованої поверхні, а морфологія наноострівців та нанокластерів на поверхні провідного середовища визначається структурою його кристалічної ґратки.

3. Встановлено, що навіть при нанотовщинах поверхневого шару на металах і напівпровідниках вже не можна при визначенні їхніх оптичних сталих користуватися класичними формулами металооптики для напівнескінченного середовища, а необхідно використовувати формули, які враховують наявність такого тонкого поверхневого шару.

4. Встановлено, що плазмові коливання електронів в металі суттєво впливають на оптичну провідність графену, нанесеного на мідну поверхню, в межах власної смуги поглинання графіту, де оптична провідність графену різко зростає.

5. Експериментально виявлено відмінність між металевими і напівпровідниковими вуглецевими нанотрубками, яка пов'язана з особливостями їх атомного впорядкування.

6. Виявлено вплив квантово-механічних процесів, пов'язаних з поведінням де-Бройлівських хвиль електронів, на дисперсію густин електронних станів наноструктурованих поверхонь.

7. Вперше отримано розв'язок стаціонарного рівняння Шредінгера для вільного електрона у параксіальному наближенні, з якого слідує, що де-Бройлівські хвилі вільних електронів на поверхні провідних тіл існують у вигляді хвиль з Гаусівським профілем просторового розподілу амплітуди. Це призводить до більш детального формулювання квантово-механічного принципу невизначеності, який встановлює величину просторової роздільної здатності вимірів скануючої тунельної мікроскопії.

Практичне значення одержаних результатів

Розроблена теоретична модель розрахунку електронних станів (застосована до вуглецевих нанотрубок, а також до нанокластерів на поверхні хрому і міді) може бути використана в курсі лекцій з оптики твердого тіла та оптичного матеріалознавства для студентів фізичних факультетів університетів.

Спектральні дослідження оптичних сталих графену дозволять оптимізувати коефіцієнт пропускання тонкої плівки графену, яка складатиме основу при конструюванні удосконаленого прозорого дисплею для комп'ютерів.

Особистий внесок здобувача полягає у підготовці зразків до вимірів; проведення експерименту; вимірюванні спектральних та кутових розподілів еліпсометричних параметрів зразків з наноструктурами; розрахунку зонної діаграми досліджуваних структур та оцінці енергій оптичних переходів; участі в обговоренні експериментальних результатів, підготовці матеріалів та виголошенні доповідей на ряді конференцій; в написанні та підготовці до друку наукових статей.

Апробація результатів дисертації

Матеріали дисертаційної роботи доповідалися на 15-й міжнародній науковій конференції молодих вчених “**Optics and High Technology Material Science SPO-2014**”, 23-26 жовтня 2014 року, Київ, Україна, міжнародній школі-семінарі “**Spectroscopy of molecules and crystals**” 27 вересня – 4 жовтня 2015 року, Мукачєво, Україна, 16-й міжнародній науковій конференції молодих вчених “**Optics and High Technology Material Science SPO 2015**” 22-25 жовтня 2015 року, Київ, Україна, 17-й міжнародній науковій конференції молодих вчених “**Optics and High Technology Material Science SPO 2016**” 27-30 жовтня 2016 року, Київ, Україна.

Публікації

За матеріалами дисертації опубліковано 11 наукових робіт, у тому числі 7 статей та тези 4-х доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг роботи

Дисертація складається із вступу, 4 розділів, висновків та списку використаних джерел. Вона викладена на 115 сторінках, включає в себе 49 рисунків та список використаних джерел з 176 найменувань.

У **вступі** обґрунтовується актуальність теми, вибір напрямку та методів досліджень, формулюється мета та задачі дисертаційної роботи, відображається наукова новизна та практичне значення отриманих результатів.

Перший розділ присвячено огляду літературних даних про оптичні і структурні властивості вуглецевих алотропів (вуглецеві нанотрубки, графені), а також кремнію, хрому та міді. Аналіз літературних даних показав, що оптичні властивості наноструктурованих поверхонь широкого класу провідних тіл залежать від атомної будови та морфології наноутворень на їх поверхні.

У **другому розділі** описано обрані експериментальні та теоретичні методики вимірювання. Методики включають в себе спектральну та кутово-

залежну еліпсометрію, атомно-силову, магнітно-силову та скануючи тунельну мікроскопію а також теоретичні методики (молекулярного калкулюсу) щодо отримання наближених розв'язків стаціонарного рівняння Шредінгера для певних молекул та над надкомірок кристалів.

У **третьому розділі** розглянуто оптичні і морфологічні властивості наноструктурованих утворень вуглецю (вуглецевих нанотрубок, графенів, піролітичного графіту). Експериментально зареєстровано вуглецеві нанотрубки з металевою та напівпровідниковою провідністю. Показано, що де-Бройлівська хвиля електрона в поверхневих шарах розповсюджується як Гаусова хвиля. Також було зафіксовано оптичну анізотропію в наноструктурованих поверхнях піролітичного графіту. Виявлено підсилення квантової смуги поглинання в шарі графену, вирощеному на товстій мідній плівці.

Четвертий розділ присвячено дослідженню оптичних і морфологічних властивостей наноструктурованих поверхонь хрому, кремнію та оксидів на поверхні міді. Встановлено, що морфологія наноструктур на поверхні кремнію та міді визначається симетрією кристалічної ґратки в приповерхневих шарах цих матеріалів. Також, на прикладі хрому, показано, що неідеальності його кристалічної структури призводять до порушення антиферомагнітного нанопорядкування на поверхні полікристалічного хрому.

Висновки включають в себе тезисний виклад найбільш важливих результатів дисертації.

В рамках наукової методології окремі розділи дисертації об'єднані з метою підпорядкування предмету та задачі дослідження поставленим об'єкту та меті.

З цієї точки зору дві базові експериментальні методики дисертації, а саме еліпсометрія та скануючи тунельна мікроскопія базуються на взаємодії хвиль з поверхнею. Так еліпсометрія вивчає фазові властивості відбитих електромагнітних хвиль від поверхні. В той же час тунельна мікроскопія аналізує амплітудні властивості де-Бройлівських хвиль електрону (з довжинами на порядки меншими від довжин хвилі світла) за умови існування тунелювання-чисто квантово-механічного ефекту. З точки зору теорії дифракції різниця в

довжинах хвиль світла та де-Бройлівських хвиль визначає широкий діапазон можливих розмірів об'єктів, які досліджуються.

Предмет дослідження в дисертації вибирався з точки зору максимально можливого узагальнення експериментальних підходів. Це досягалось з однієї сторони деталізацією вивчення певного типу речовин (в даному випадку алотропів вуглецю в третьому розділі) і вибором зразків з широким спектром фізичних властивостей з іншої сторони (четвертий розділ дисертації).

Так, наприклад, графіт може розглядатись як сукупність графенових атомних площин, а вуглецева нанотрубка як циліндр з графеновими стінками. Цей вплив топології кристалічної структури алотропів вуглецю на їх фізичні властивості є об'єднавчою ідеєю третього розділу дисертації. Водночас поверхневі лінійчаті наноструктури видозмінюють властивості поверхні графіту. Вивчення подібних наноструктур в четвертому розділі дисертації на поверхнях з різними типами електричної провідності (провідники та напівпровідники) та різними фізичними властивостями (включаючи магнітні) є подальшим розвитком базисних ідей третього розділу.

З теоретичної точки зору всі експерименти дисертації супроводжувались моделюванням в рамках сучасної оптики та квантової механіки.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Оптичні і структурні властивості вуглецевих алотропів: вуглецеві нанотрубки, графени, графіт

Відкриття в [1] простої методики механічного переносу атомного шару карбонових атомів з с-грані графіту на підкладку, яка дозволяє досліджувати його електричні і оптичні властивості призвело до відновлення практичної зацікавленості дослідницьких груп до двохвимірних систем, які раніше в основному розглядались в теоретичному аспекті. Теоретичний розгляд графену вказує, що лінійні криві електронної дисперсії біля кутів зони Брілюена відповідають руху електронів і дірок з ефективними масами рівними нулю і такий безмасовий транспорт ферміонів був експериментально зареєстрований. Вуглецеві нанотрубки можуть розглядатися як згорнуті рулони графенових площин, тому результати останніх років дослідження графену повинні бути корисними з точки зору фізики вуглецевих нанотрубок. Це також стосується розгляду електронних станів графену та вуглецевих нанотрубок.

Базовим блоком кристалів графіту та вуглецевих нанотрубок є шар графену. Атомна структура такого шару може бути охарактеризована двома типами C–C зв'язків (σ , π) сконструйованих з чотирьох валентних орбіталей ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$), де напрямок z є перпендикулярним до площини. Два шари графену необхідні для побудови елементарної комірки графіту. Трьохвимірна структура графіту існує за рахунок слабких ван дер Ваальсівських сил.

Одношарова вуглецева нанотрубка, яка є циліндром з графеновими стінками також може утворювати пучки об'єднані ван дер Ваальсівськими силами. Електронні властивості графену, графіту та вуглецевих нанотрубок визначаються π - та π^* орбіталями, які формують валентну зону та зону провідності.

Електронна структура вуглецевих нанотрубок є унікальною в фізиці твердого тіла, бо трубки можуть бути або напівпровідниковими або металевими в залежності від їх діаметра та хіральності [2]. Структура вуглецевої нанотрубки визначається вектором хіральності C_h

$$C_h = na_1 + ma_2,$$

де a_1 та a_2 є примітивними векторами гексагональної кристалічної ґратки. Для опису електронної структури як графіту, так і нанотрубок достатньо розглядати тільки їх валентну π та провідну π^* енергетичні смуги. Просторові дисперсійні криві густини електронних станів графіту можуть бути обчислені [3] шляхом знаходження власних значень для (2×2) Гамільтоніану пов'язаного з двома нееквівалентними атомами в двохвимірному графіті.

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & -\gamma_0 f(k) \\ -\gamma_0 f(k)^* & \epsilon_{2p} \end{pmatrix},$$

де ϵ_{2p} є енергією основного стану $2p$ атомної орбіталі, а

$$f(k) = \exp\left(\frac{ik_x a}{\sqrt{3}}\right) + 2 \exp\left(\frac{-ik_x a}{2\sqrt{3}}\right) \cos(k_y a/2),$$

де a є довжиною примітивного вектора графіту.

В вуглецевих нанотрубках мають місце прямі міжзонні переходи, які можуть бути інтерпретовані в рамках переходів між π та π^* смугами. Квантово-механічне обмеження електронних станів в одновимірних системах призводить до появи сингулярностей ван Хофа кривих густин електронних станів, які можуть досягатися резонансними переходами електронів відповідної енергії (Рис.1) (такі сингулярності можуть мати місце як в металевих так і в напівпровідникових нанотрубках) [4].

В цих особливих точках може спостерігатись резонансне підсилення [5]. Кожен тип хіральності нанотрубок має свій власний набір сингулярних точок ван Хофа в певній геометрії стінок нанотрубки та заданій конфігурації електронних смуг валентності та провідності, що може бути продіагностовано, наприклад, раманівською спектроскопією [6]. При цьому існує сильна

анізотропія оптичного поглинання та емісії внаслідок «антенного» типу взаємодії електромагнітної хвилі з нанотрубкою [7] при співставимих величинах довжин світлової хвилі та нанотрубки.

Таким чином, оптичні переходи індуковані світлом з електричним вектором паралельним до довгої осі нанотрубки є на порядки сильнішою ніж інтенсивність переходів при перпендикулярній до осі нанотрубки конфігурації. Така ж різниця паралельної та перпендикулярної взаємних орієнтацій примітивних векторів та поляризації світла була зареєстрована також і для плоского графіту.

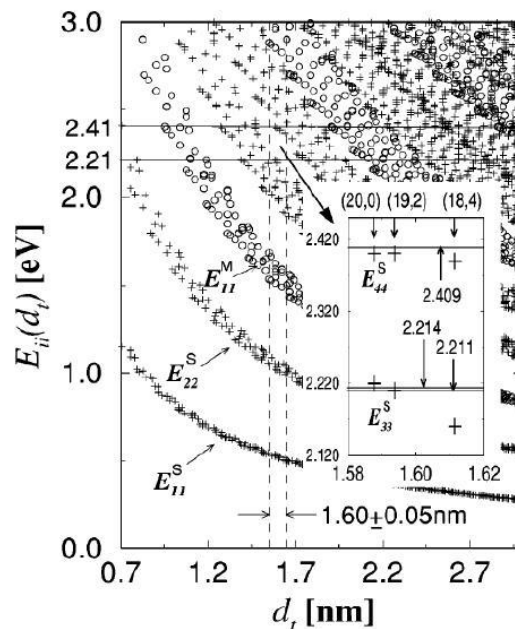


Рис.1 Енергія електронних переходів як функція діаметру металевих(+) та напівпровідникових(o) нанотрубок [8].

Формула Кубо для оптичної провідності графену може бути записана як струм-струм кореляційна функція в електромагнітному полі [8]

$$\sigma_{v,k}(\omega) = 1/\omega \int_0^{\infty} dt * \exp(i\omega t) \langle [J_v(t), J_k(t)] \rangle$$

З її допомогою можна обраховувати повздовжні та поперечні компоненти величини оптичної провідності.

Електронна структура одношарового графену може бути описана з використанням сильнозв'язаного гамільтоніану [9]. В рамках π - орбітальної апроксимації досить легко описати електронний спектр цілого гамільтоніану та отримати дисперсійні співвідношення $E^\pm(k_x, k_y)$ виключно для взаємодії сусідніх атомів:

$$E^\pm(k_x, k_y) = \pm\gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}$$

де $a = \sqrt{3}a_{cc}$ ($a_{cc} = 0.142\text{nm}$ є дистанцією між атомами вуглець– вуглець) а γ_0 є величиною інтегралу перекриття між сусідніми π -орбіталями (типові значення для γ_0 є 2.9-3.1eВ). $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ вектори в першій зоні Брілюена репрезентують набір можливих значень хвильових векторів.

Оптичне поглинання графену складається з двох базових складових, які є внутрішньозонними та міжзонними переходами [10]. В дальній інфрачервоній спектральній області оптичний відгук в основному визначається вільними носіями (внутрішньозонний механізм). Цей механізм досить добре описується теорією Друде [11]. Таким чином, в цій області формується структура оптичного спектру, яка може бути пояснена з точки зору плазмонних збуджень, пов'язаних з цими носіями [12]. В середині інфрачервоного діапазону спектру та в близькій інфрачервоній області оптичне поглинання визначається в основному міжзонними переходами. В ультрафіолетовій області (де оптичні переходи проходять поблизу сингулярностей типу «сідла») міжзонне поглинання підвищується і набуває ознак екситонного поглинання [13].

Навіть, якщо розглядати сучасний стан досліджень графену як початковий, зрозуміло, що такі дослідження тісно пов'язані з дослідженнями інших алотропів вуглецю (в т.ч. нанотрубок). Майже всі типові експерименти, які проводились на нанотрубках, проводяться і на графені включаючи можливі застосування (нанотранзистори, наномеханічні пристрої, спіновий транспорт та

оптоелектроніка). Більш того, двошарові та багатошарові графени можуть призвести до нових напрямків застосування графену. Фізичні властивості графену також можуть залежати від підкладки, на якій він вирощується. Нанесення графену на порівняно великих ділянках підкладки конче необхідно для його практичного застосування. В порівнянні з нанотрубками графен є більш перспективним матеріалом, оскільки фізичні властивості вуглецевих нанотрубок залежать від їх хіральності.

1.2 Оптичні і морфологічні властивості наноструктурованого кремнію

Внаслідок швидкого розвитку нанотехнологій в різних областях фізики наноструктуровані матеріали привертають до себе все більшу увагу. З моменту реєстрації флуоресценції в червоній ділянці видимого спектрального діапазону від поверхні хімічно протравленого пористого кремнію (кремнієвих наночастинок) [14] наноструктурований сілікон інтенсивно вивчався з точки зору морфології його поверхні, залежності спектру люмінесценції від розмірів наночастинок (Рис.2) та інших параметрів в порівнянні з наноматеріалами на основі кадмію [15]. Кремнієві наночастинки розглядались з точки зору їх застосування для джерел напруги, сенсорів та біомедичних застосувань [16].

На відміну від інших напівпровідників кремній з його непрямыми переходами з валентної зони в зону провідності демонструє значні зміни оптичних і електронних властивостей при наближенні розмірів наночастинок до масштабів радіуса Бора (4нм для кремнію). При цьому квантовий виход люмінесценції може бути значно підвищений внаслідок підвищення ймовірності прямих переходів та процесів випромінювальної рекомбінації. Хоча точний опис даних процесів на даний момент відсутній, дослідження вказують на істотну роль поверхневих енергетичних станів та квантового обмеження [17].

Для аналізу залежностей параметрів наноструктурованої поверхні кремнію необхідно контролювати уніформність морфології та розмірів

кремнієвих наночастинок та мати можливість вимірів їх рельєфу [18]. Для вузькозонних II–VI, IV–VI, III–V напівпровідників типу CdSe або квантових точок такого роду дослідження вже відомі, однак потенційному застосуванню цих матеріалів заважає токсичність та нестабільність наноутворень [19].

Кремнієві наночастинок мають стабільну в часі електролюмінесценцію і добре підходять як джерела емісії світла. Дослідження показали, що для цього потрібно контролювати оптимальність співвідношення між дірками та

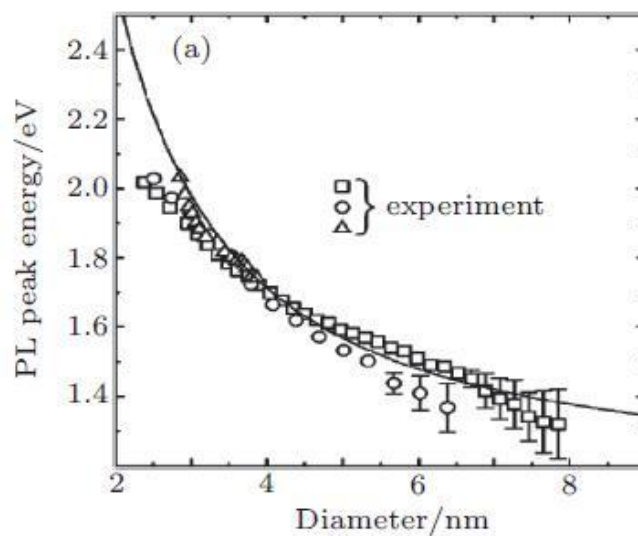


Рис.2 Залежність пікової довжини хвилі люмінесценції від діаметру наночастинок.

електронами при квантовому обмеженні [20]. Так в [21] було отримано стабільну багатокольорову емісію світла за рахунок монодисперсних та монорозмірних кремнієвих наночастинок.

Зв'язок між довжиною хвилі в максимумі поглинання наночастинок та їх розмірами (одиниця виміру- нанометри) добре описується моделлю квантового обмеження, і враховуючи ширину забороненої зони для кремнію ($E_0 = 1.17\text{eV}$) може бути записаний:

$$E = E_0 + 3.73/d^{1.39}$$

Наночастинок кремнію можуть бути застосовані в джерелах напруги [22]. Так, наприклад, в літійових батарейках можуть бути застосовані кремнієві

дротики, нанотрубки або пористі наночастинки [23] при формування поверхні аноду. При цьому [24] кремнієві наночастинки інкорпоровані в карбонову матрицю підвищують потенціал поверхні аноду.

Контрольована вибудова наноструктур на поверхні кремнію з урахуванням орієнтації кристалічної ґратки підкладки [25], чистоти матеріалу [26] та розмірів наночастинок є необхідною умовою для їх практичного застосування в індустрії. Різноманітні методи використовуються для контрольованої наноструктуризації поверхні кремнію- вирощуваного по схемі пар-рідина-кристалізація, іонне травлення, електрохімічне травлення або травлення з попереднім металевим напиленням.

Базовою сполукою для хімічного травлення поверхні кремнію є HF з добавками різноманітних солей AgNO_3 , KAuCl_4 or HAuCl_4 , K_2PtCl_6 чи H_2PtCl_6 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [27, 28, 29]. При травленні металеві іони формують наночастинки паралельно з розчиненням поверхні кремнію в кислоті.

Розчинення Si в розчині HF продукує іони SiF_6^{2-} в об'ємі реагент-кремній, які формують сферичні наночастинки. При наявності солей частинки формуються вже за участю відповідних іонів металу [30].

З фізичної точки зору травлення при наявності металевих іонів має бути ізотропним з напрямом їх розповсюдження перпендикулярно поверхні підкладки. Однак уже перші експерименти показали, що травлення на [100] та [111] підкладках відбувається вздовж ліній виходу кристалічних площин на поверхню [31]. При подальшому травлення впорядковані кремнієві наноструктури можуть вже формуватись в довільних напрямках [32].

Хімічне травлення вздовж певних кристалографічних напрямків на поверхні пояснювалось з точки зору ненасичених (розірваних) хімічних зв'язків на поверхні підкладки [33]. Для окислення або розчину атомів кремнію на поверхні необхідно також розірвати нижні хімічні зв'язки між цими поверхневими атомами та рештою підкладки. Звичайно ж легкість розриву цих зв'язків обернено пропорційна їх силі та кількості. Кількість хімічних зв'язків

знизу атома кремнію визначається просторовою орієнтацією кристалу підкладки. Так, кожен атом кремнію на поверхні підкладки [100] орієнтації має два хімічні зв'язки з підкладкою, а на [110] та [111] поверхнях – три [34]. Зрозуміло, що з цієї точки зору травлення відбувається в основному вздовж [100] напрямків на поверхні.

Вплив анізотропії поверхні може бути зменшений зміною концентрації хімічного реагенту при травленні [35]. З точки зору теорії хімічних зв'язків зрозуміло, що анізотропія може бути зменшена внаслідок послаблення хімічних зв'язків, наприклад, внаслідок дисоціації в розчині на поверхні підкладки [36].

Легований р-тип кремнію травиться більш повільно в порівнянні з n-типом [37]. Крім впливу на швидкість травлення, тип легування підкладки визначає прикінцеву морфологію протравленої поверхні. Зі збільшенням концентрації домішок наноструктури на поверхні кремнію збільшують свій розмір аж до формування в них нанопор [38].

В даний час вважається, що хімічне травлення є однією з найперспективніших методик для формування наноструктур на поверхні кремнію.

1.3 Оптичні і поверхневі структурні властивості хрому

Магнетизм хрому на основі спінових хвиль привертає увагу дослідників, починаючи з його відкриття [39]. Хоча магнітна фазова діаграма, а також температура Нееля, встановлені для макроскопічних кристалів хрому, виникає питання про поверхневі магнітні властивості хрому (властивості тонких плівок хрому) при наявності граничних моноатомних шарів зі своїми відмінностями в магнітних властивостях. Експериментальні методики, які ефективно працюють для макроскопічних зразків хрому, не підходять для наноб'ємів із-за малих значень їх поперечних перерізів. Теоретичний розгляд показує, що тонкі шари хрому можуть демонструвати в рази більші значення магнітного моменту з топологічними порушеннями магнітної впорядкованості.

Детальний розгляд результатів макроскопічних властивостей хрому був зроблений в [40]. Як 3d метал хром розглядається як нелокалізований антиферомагнетик. Антиферомагнітна структура хрому в bcc кристалічній ґратці складається з феромагнітних (001) площин з протилежними орієнтаціями спіну. Практично магнітний момент може бути орієнтований до будь-якої з кристалографічних осей [001]. Таким чином, при термодинамічній рівновазі три різні домени мають співіснувати з різними орієнтаціями магнітних моментів. Чистий хром демонструє лінійно поляризовані спінові хвилі, які представляють собою синусоїдально модульовані магнітні моменти.

Перші теоретичні роботи показали, що поверхня (001) хрому має магнітний момент в чотири рази вищий від магнітного моменту в глибині матеріалу [41]. Магнетизм поверхневих шарів хрому досліджувався в [42]. При цьому поверхня хрому розглядалася як набір моноатомних сходинок. Кожний моношар сходинок був феромагнітно впорядкований і антиферомагнітно взаємодівав з сусідніми моношарами. При наявності терас на поверхні утворювався топологічний антиферомагнетик, в якому на сходинокці напрямок спіну змінювався [43].

Цікавий випадок ізольованого (001) моношару хрому, де була знайдена локальна (2x2) структура [44]. При додаванні ще двох моноатомних шарів спостерігалась вже пошарова антиферомагнітна структура з феромагнітним впорядкуванням в верхньому шарі. Підвищений магнітний момент верхнього шару хрому швидко спадав при поглибленні на декілька шарів під поверхню.

Для макроскопічних кристалів хрому спінові хвилі формуються між паралельними поверхнями електронів і дірок на поверхнях Фермі. В системах тонких плівок просторова симетрія знижується в напрямку, перпендикулярному до поверхонь плівок. При цьому механізм формування спінових хвиль може теж видозмінюватись в порівнянні з макрокристалом. Теоретично тонкі шари хрому на (001) залізі розглядалися в [45].

Слід також відмітити існування залежності температури Нееля від товщини плівки або від значного зменшення одного з лінійних розмірів кристала хрому [46].

Таким чином, розглядаючи властивості моноатомних шарів хрому, ми можемо відмітити три моменти.

1. Інтерфейсний шар хром-благородний метал є подібний інтерфейсу хром-вакуум. Підвищений магнітний момент слід очікувати в моноатомних шарах хрому, які межують з поверхнею розділу хром-інше середовище. 2. При межуванні атомів хрому з феромагнітним матеріалом в контактних моноатомних шарах відбувається збільшення магнітного моменту за рахунок інтегралів перекриття. 3. Температура Нееля змінюється в тонких плівках хрому. При цьому також спостерігається зміна ширини забороненої зони хрому в залежності від температури, яку можна описати співвідношенням:

$$E_g(T) / E_g(0) = \sqrt{1 - (T / T_N)^\beta},$$

де параметр β залежить від вибраного наближення.

Цікавим є вплив шорсткості поверхні хрому на його магнітні властивості [47]. Зрозуміло, що ідеально плоска поверхня є геометричною абстракцією. Шорсткість можна розглядати як моноіонну дифузію або набір сходинок. В першому випадку ми отримуємо нанорозмірний сплав металів на границі їх контакту. При збільшенні кількості сходинок на поверхні хрому може утворюватись спінове металеве скло, що також видозмінює магнітні властивості поверхні.

1.4 Оптичні і поверхневі структурні властивості міді

Мідь є металом, який використовується людством, починаючи з часів зародження цивілізації, і не втрачає свого значення для повсякденного життя, індустрії та сучасної науки в сьогоднішні дні. Холодна ковка міді та виплавка виробів з неї була відома тисячі років тому, однак деякі базові властивості

металу залишаються невідомими і в даний момент. Так, оксидація та корозія міді може впливати на властивості і функціонування міді в оптоелектронних пристроях, деталі окислення не зовсім зрозумілі і дотепер.

Мідь легко окислюється при кімнатній температурі [48] і, очевидно, що наявність окисдованого шару може призвести до зміни фізичних параметрів поверхні. Так, наприклад, відносно дешева мідь могла б замінити припої, які використовуються зараз на основі сплавів свинець-олово, сплавів на основі золота чи срібла при умові знаходження способу зменшення інтенсивності оксидації міді [49].

З іншого боку стабільні оксиди міді, що існують при кімнатній температурі з ширинами забороненої зони на рівні 2eV роблять поверхню міді перспективною з точки зору, наприклад, оптоелектронних застосувань [50]. Оксидація міді, зазвичай, розглядається з точки зору формування оксидного шару на поверхні в основному з точки зору уніформності оксидного шару [51] або залежності процесів формування шару або наноострівців від температури [52]

Для наших задач є важливим вивчення процесів окислення міді на атомному рівні. Найбільш корисними методиками для такого роду досліджень є методики електронної мікроскопії або скануючої тунельної мікроскопії [53].

З точки зору теоретичного підходу до знаходжень наближених квантово-механічних розв'язків рівняння Шредінгера для оксидних нанооб'єктів на поверхні міді, однією з найперспективніших методик є теорія функціоналу густини [54].

Найбільш розповсюдженими оксидами на поверхні міді є Cu_2O та CuO [55]. Форма окислу Cu_4O_3 зустрічається не так часто.

Загальні властивості Cu_2O досліджувались в [56]. З точки зору атомного формування Cu_2O наноутворень на поверхні мають значення два суттєвих випадки орієнтації кристалічної ґратки орієнтації [100] та [111].

Формування шарів Cu_2O на мідній підкладці орієнтації [100] проходить у вигляді «сандвічу». При цьому утворюються моношари, які складаються чисто

з атомів міді або кисню. Зрозуміло, що сформована поверхня покрита або чисто атомами міді, або атомами кисню в залежності від методики виготовлення зразка [57]. Шари Cu_2O на мідній підкладці орієнтації [111] формуються з тришарів виду $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$. Більш детальне вивчення таких утворень вказує також на різні випадки формування поверхневого шару атомів, в тому числі на наявність періодичних поверхневих вакансій [58].

Товщина оксиду міді може бути знайдена за допомогою емпіричного закону

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n)$$

Де товщина оксидної плівки X з часом залежить від двох параметрів ($k \approx 1.9 \cdot 10^{-4}$ та $n \approx 2$). Параметри варіюються в залежності від орієнтації кристалічної ґратки підкладки

В молекулі CuO енергетичний рівень міді відповідає стану Cu^{2+} . При цьому утворюється кристалічна ґратка моноклінної симетрії [59], яка утворюється чотирма димерними комірками CuO та двома звичайними ланцюжками CuO в примітивній комірці. CuO є напівпровідником р-типу [60] з антиферомагнітним основним станом [61]. Потенційне використання CuO наноструктур [62] вимагає детального вивчення його поверхні саме на нанорозмірному рівні.

Абсорбція атомів кисню на $\text{Cu}[100]$ вивчалась неодноразово [63], при цьому на поверхні мідної підкладки формувались різноманітні структури в залежності від температурних режимів. При порівняно низьких температурах до 100К та низькій концентрації кисню експерименти показали, що один атом кисню абсорбується одним атомом міді [64]. При цьому дисоційований атом кисню стабілізує подальшу абсорбцію атомів кисню поверхнею зразка [65].

Дисоціація молекулярного кисню спостерігалась на $\text{Cu}[110]$ підкладці при температурі 45К. Після дисоціації атоми кисню формували структуровані ряди декількох мономолекулярних шарів [66]. При підвищенні температури ланцюжки виду $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ формувались вздовж кристалографічного

напрямку [001]. Лінійні структури вже були помітні при температурі 70К, хоча повне впорядкування досягалось при 200К.

Орієнтація Cu(111) підкладки має найменшу можливу поверхневу енергію. Тому її окислення при такій орієнтації вивчалось не так інтенсивно [67]. Впорядкування абсорбованих атомів кисню на поверхні не спостерігалось [68]. При цьому квантово-механічні розрахунки показують найбільш енергетично вигідне розміщення атома кисню на поверхні між трьома атомами міді без формування періодичних впорядкованих структур [69].

Подальше наростання оксидної плівки на міді має свої особливості в залежності від орієнтації кристалічної підкладки та її температури. Форма Cu[100] є найбільш вивченою з точки зору формування O/Cu структурованих тонких плівок на поверхні міді. Такі плівки наростають при тиску кисню 10^{-4} Тор. При цьому на поверхні помітні острівці інших форм оксидів (Cu₂O[100]) [70]. При орієнтації підкладки Cu[110] окремі наноострівці формуються при тиску кисню 10^{-4} Тор, а епітаксія плівки настає при тиску в 50Тор [71]. При орієнтації підкладки Cu(100) перед формуванням наноострівців спостерігалась додаткова фаза утворення мономолекулярного поверхневого атомного шару [72]. Формування острівців для Cu(111) спостерігалось аналогічно як і для інших кристалічних орієнтацій [73] до тиску кисню 75 Тор, де мала місце повна епітаксія плівки з поверхнею підкладки.

Таким чином, ми бачимо, що оксидація поверхні міді на атомному рівні ще не до кінця вивчена і зрозуміла. Оскільки процеси наноструктуризації поверхні міді під дією кисню є надзвичайно важливими для оптичних застосувань, то такого роду дослідження є актуальними.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Спектральний еліпсометричний метод і установка для дослідження оптичних сталей $n(\omega)$ і $k(\omega)$

Загальний вигляд еліпсометра представлений на рис.3. Прилад дозволяє проводити спектральні еліпсометричні вимірювання в ультрафіолетовій, видимій і близькій інфрачервоній ділянках спектрального діапазону. Оптична схема еліпсометра наведена на рис.4. Джерелом світла (Л1) є ртутна лампа для вимірів з ультрафіолетовим випромінюванням та з видимим світлом з довжинами хвиль до 500 нанометрів або лампа розжарювання для вимірювань з більшими довжинами хвиль світла до 1.3 мікрона включно. Світло з лампи через конденсорну лінзу (КЛ) проходить через модуляційний диск (МД), який



Рис.3 Загальний вигляд еліпсометра.

має радіальні прорізи і обертається. Таким чином, після диску ми маємо світло з модульованою інтенсивністю, яке поступає на вхідну щілину монохроматора. Монохроматор містить змінну призму (Пр). Для ультрафіолетової області спектру використовується кварцева призма, а для більш довгохвильової-скляна. Монохроматор містить поворотне дзеркало (Д1), дзеркало (Д2), яке

фактично робить оптичну схему монохроматора автоколімаційною, а також сферичне дзеркало (СД). Вхідна і вихідна щілини монохроматора знаходяться в фокальній площині дзеркала СД. Після вихідної щілини монохроматора світло попадає на поляризатор (П) а потім на вимірюваний зразок (З) на гоніометричному столику. Механіка кріплення зразка дозволяє точно реєструвати кути падіння світла на зразок, а також кут повороту зразка відносно нормалі до його поверхні. Після зразка світло проходить через

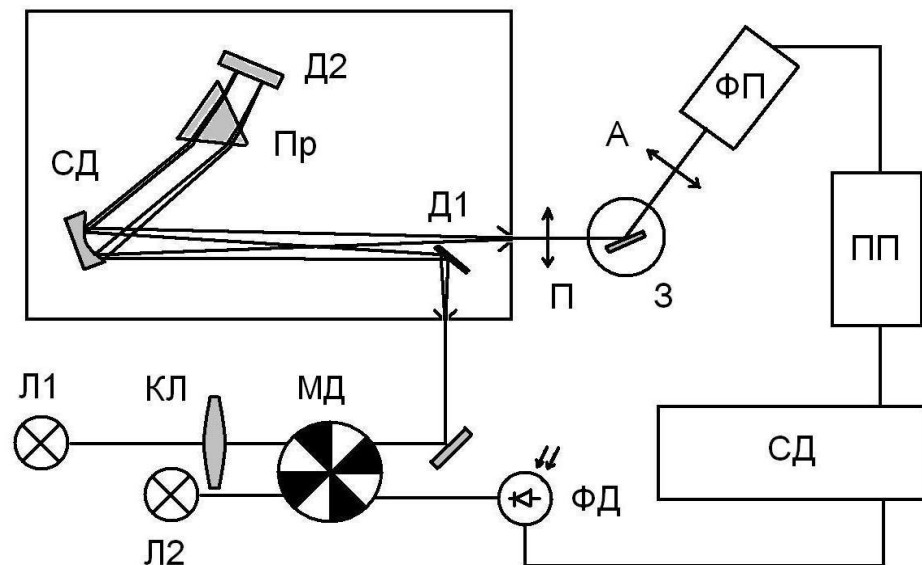


Рис.4 Оптична схема еліпсометра.

аналізатор (А) і поступає на фотопомножувач (ФП). Електричний сигнал після фотопомножувача підсилюється попереднім підсилювачем струму (ПП) і поступає на синхронний детектор (СД). Також на синхронний детектор поступає модуляційний сигнал з фотодіоду (ФД). Сигнал на фотодіоді утворюється після проходження світла з лампи (Л2), яке проходить через модуляційний диск (МД).

Для реєстрації оптичної провідності і оцінки густини електронних станів в дисертаційній роботі проводились спектральні еліпсометричні вимірювання за схемою Бітті. Розрахунки величин дійсної та уявної частин показника заломлення проводились за стандартними співвідношеннями[74]:

$$n = \sin \phi \operatorname{tg} \phi \frac{\cos 2\psi}{1 + \sin 2\psi \cos \Delta} \quad (1)$$

$$k = \sin \phi \operatorname{tg} \phi \frac{\sin 2\psi \sin \Delta}{1 + \sin 2\psi \cos \Delta}$$

Кути Δ та ψ знаходились із даних експерименту, використовуючи співвідношення:

$$\operatorname{tg} \psi = \sqrt{\frac{I_{90}}{I_0}} \quad (2)$$

$$\cos \Delta = \frac{2I_{45} - I_0 - I_{90}}{2\sqrt{I_{90}I_{45}}}$$

Величини I_0 , I_{45} , I_{90} позначають інтенсивність відбитого світла, яке відповідає кутам між площиною пропускання аналізатора та головною площиною падіння відповідно 0° , 45° та 90° . При цьому кут між площиною пропускання поляризатора та головною площиною падіння становив 45° . Слід зазначити, що знак „+” у знаменниках співвідношень (1) означає, що ми розглядаємо процес відбиття світла у системі координат, пов’язаною з падаючим на поверхню зразка променем. Як наслідок, при еліпсометричних вимірах за методикою Бітті, площини пропускання поляризатора та аналізатора у системі координат, пов’язаної з променем, повинні знаходитись у одному й тому ж квадранті.

2.2 Скануюча тунельна , атомно-силова та магнітно силова мікроскопія наноструктур

Загальний вигляд зондового мікроскопу ІНТЕГРА НТ-МДТ представлено на рис.5. Мікроскоп дозволяє проводити виміри у режимах скануючої тунельної мікроскопії (СТМ), атомно-силової мікроскопії (АСМ) та магнітно-силової мікроскопії (МСМ). Принципова схема мікроскопу представлена на рис. 6.

Зразок розміщений на скануючому столику (X, Y, Z), який дозволяє позиціонувати зразок з точністю в долі ангстрема вздовж осей X, Y, Z. Для СТМ вимірів зразок під'єднується до клеми джерела напруги з нульовим потенціалом. Генератор (Г) забезпечує подачу на скануючий столик каліброваної напруги для його точного позиціонування. З- скануючий елемент (зонд- гостра голка для СТМ або кантилівер для АФМ). Для вимірів атомно-силової мікроскопії на вістря голки (З), яка є частиною кантилівера падає промінь світла від лазера (Л), який відбиваючись попадає на блок з чотирьох фотоелементів (4ФЕ). Чотири фотодіоди дозволяють реєструвати



Рис.5 Мікроскоп ІНТЕГРА НТ-МДТ

відхилення лазерного пучка, яке відбувається в результаті відхилення голки (З) як наслідок ван-дер-Ваальсівських сил (АСМ) або магнітних сил (МСМ) між вістрям голки та поверхнею зразка. У випадку СТМ вимірів на гостру голку подається напруга, а реєструється тунельний струм. Комутацію напруги-струму забезпечує блок комутатора (К). Далі сигнал подається на синхронний детектор (СД), який збільшує динамічний діапазон сигналу по відношенню до рівня

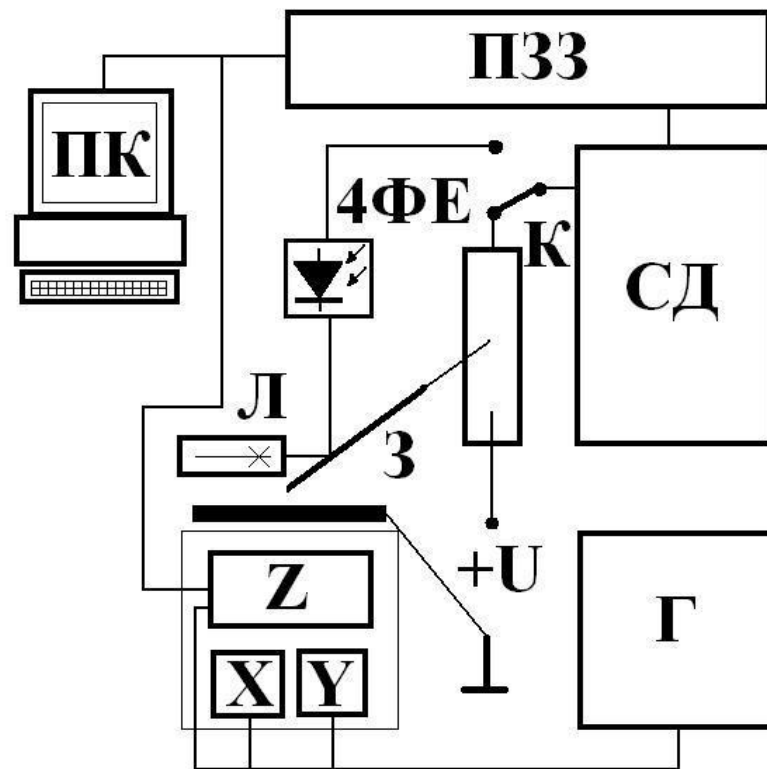


Рис.6 Схема мікроскопу ІНТЕГРА НТ-МДТ.

шуму. Підсилювач зворотнього зв'язку (ПЗЗ) (вихідний сигнал якого подається на Z контакт скануючого столика) забезпечує проведення вимірів у режимі постійного рівня сигналу з зонда (З), що дозволяє напряму реєструвати профіль поверхні. Для автоматичного процесу вимірювання вихідний сигнал з підсилювач зворотнього зв'язку подається на персональний компютер через інтерфейсну електронну схему.

2.3 Квантово-механічні обчислення параметрів молекул на основі наближених розв'язків стаціонарного рівняння Шредінгера

Для аналізу експериментальних даних виникає необхідність проводити досить часозатратні чисельні розрахунки для отримання наближених розв'язків стаціонарного рівняння Шредінгера. Це обумовлено двома причинами. По-перше, просторова роздільна здатність вимірів в долі ангстрем робить необхідним використання апарату квантової механіки для аналізу отриманих

експериментальних даних. По-друге, у випадку СТМ вимірів ви отримуємо просторовий розподіл електронної густини, що робить уможливлене пряму перевірку результатів чисельних квантовомеханічних обчислень просторового розподілу електронної густини досліджуваних молекул.

Наближені квантовомеханічні розрахунки параметрів молекули без використання суперкомп'ютерів (паралельних алгоритмів) мають включати в себе декілька етапів. По-перше мають бути знайдені наближені значення координат атомів в молекулі. Координати можуть бути взяті або прямо з різноманітних хімічних баз даних або проводячи наближені квантовохімічні обчислення. По-друге мають бути знайдені наближені розв'язки стаціонарного нерелятивістського рівняння Шредінгера. На цьому етапі можна користуватись, наприклад, методикою Хартрі-Фока. Тонка структура електронних смуг поглинання може бути знайдена шляхом аналізу симетрії отриманих гамільтоніанів, а також знаходженням коливальних мод молекули. Всі розрахунки в даній публікації велись як за допомогою оригінального програмного забезпечення створеного авторами так і з використанням раніше скомпільованих бібліотек підпрограм.

Оптимізація геометричної структури молекули потрібна для подальших обчислень і полягає в знаходженні мінімуму функції потенціальної енергії молекули в квантовохімічному наближенні [75,76]. При цьому обчислюються частинні похідні енергії яка складається із напівемпіричних складових, які описують довжини міжатомних зв'язків (E_{bonds}), кути між зв'язками (E_{angle}) та торсіонні кути ($E_{dihedral}$), а також взаємодію між незв'язаними сусідніми атомами ($E_{non-bonded}$):

$$g_i = \frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (3)$$

$$E = E_{bonds} + E_{angle} + E_{dihedral} + E_{non-bonded}$$

Мінімізація потенціальної енергії включає знаходження похідних потенціальної енергії по ядерних координатах, а потім зміну координат в напрямку антиградієнту $-g_i$ до тих пір, поки значення енергії не досягне

локального мінімуму. Простий критерій знаходження наближеного положення сідлової точки полягає в тому що при її невдалому знаходженні, двохелектронні інтеграли (інтеграли самоузгодженого поля) в методі Хартрі-Фока не будуть збіжними. Даний квантовохімічний підхід дозволяє отримати структурну хімічну формулу даної молекули, яка повністю узгоджується з базовою хімічною теорією органічних сполук. Сама процедура імплементована в деякі програми-візуалізатори хімічних формул (див., наприклад, [77,78]), якими ми і користувались.

Знаходження наближених розв'язків стаціонарного нерелятивістського рівняння Шредінгера потрібно починати з методики Хартрі-Фока (самоузгодженого поля).

При цій методиці гамільтоніан записується у вигляді [79,80]:

$$H_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha i}} + V_i(i) \right) = \sum_{i=1}^N (h(i) + V_i(i)) = \sum_{i=1}^N F_i \quad (4)$$

i представляє собою суму операторів Фока F_i . $V_i(i)$ - це оператори самоузгодженого поля.

$$\left\{ h(l) + \sum_l (J_l - K_l) \right\} \psi_i(l) = E_i \psi_i(l) \quad (5)$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

$$\text{де } J_l \psi_i(1) = \int \frac{\psi_i^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \bullet \psi_i(1) \quad K_l \psi_i(1) = \int \frac{\psi_i^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \bullet \psi_i(1)$$

Ця система рівнянь може бути розв'язана методом послідовних наближень: інтеграли J і K обчислюються для хвильової функції при s ітерації, а потім знаходяться хвильові функції для $s+1$ ітерації. Процедура припиняється при досягненні бажаної точності обчислень. Отримані розв'язки ще не являються енергіями оптичних переходів, але вони можуть застосовуватись при прямому розв'язку деяких задач, наприклад, при оцінці потенціалів іонізації молекули за теоремою Купмана (Koopman).

Конфігураційна взаємодія (singly excited configuration interaction (CIS)) це варіаційний метод розв'язку нерелятивістського рівняння Шредінгера для квантової багатоелектронної системи який дозволяє отримати значно кращі наближення розв'язку рівняння Шредінгера в порівнянні з методикою Хартрі-Фока. Спершу ми записуємо лінійну комбінацію хвильових функцій, отриманих на виході методики Хартрі-Фока у вигляді матриці Слетера [81]:

$$\Phi = \det(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (6)$$

При конфігураційній взаємодії результуюча хвильова функція записується у базисі детермінантів Слетера:

$$\Psi = C\Phi + \sum_{r,a} C_a^r \Phi_a^r + \sum_{r,s,a,b} C_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs} + \sum_{r,s,t,a,b,c} C_{abc}^{rst} \Phi_{abc}^{rst} + K \quad (7)$$

У цьому співвідношенні орбіталі, які позначаються нижніми індексами, замінюються орбіталями, позначеними верхніми індексами. Другий доданок у співвідношенні може бути пов'язаний з одноелектронним збудженням молекули. Коефіцієнти C мають бути визначені мінімізацією функціоналу енергії:

$$E = \langle \Psi | H_e | \Psi \rangle \quad (8)$$

з граничними умовами: $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. Ці умови можуть бути представлені як система лінійних рівнянь:

$$\sum_{L=1}^M \left(\langle \Phi_K^L | H_e | \Phi_L^K \rangle - E \delta_{KL} \right) C_L^K = 0, \quad (9)$$

де $K = 1, 2, \dots, M$, і яка має ненульове рішення, тільки якщо детермінант системи дорівнює нулеві:

$$\det \left\{ \langle \Phi_K^L | H_e | \Phi_L^K \rangle - E \delta_{KL} \right\} = 0 \quad (10)$$

Дана система рівнянь має в загальному випадку M коренів для величини E , яка представляє собою оцінку верхніх границь для енергій системи. Зв'язаний кластерний підхід (coupled cluster approach) [82] для описання збудженого електронного стану молекули реалізується аналогічно до співвідношень (9,10), хоча в цьому підході в детермінант Слетера додатково вводяться віртуальні орбіталі. Практично в якості віртуальних орбіталей можуть братись атомарні орбітали, якщо детермінант Слетера конструювався з рішень рівнянь Хартрі-Фока. На фізичному рівні зв'язаний кластерний підхід може бути пояснений як процес вторинного квантування. Описуючи процес введення віртуальних орбіталей в детермінант Слеттера, можна користуватись апаратом операторів народження a^+ і знищення a :

$$a_p^+ |\varphi_m \text{ K } \varphi_n\rangle = |\varphi_p, \varphi_m \text{ K } \varphi_n\rangle \quad (11)$$

$$a_p |\varphi_p, \varphi_m \text{ K } \varphi_n\rangle = |\varphi_m \text{ K } \varphi_n\rangle$$

Одноорбітальний кластерний оператор може бути введеним наступним чином:

$$\hat{t}_i = \sum_b \hat{t}_i^b a_b^+ a_i \quad (12)$$

У співвідношенні (12) i орбіталь знищується, а замість неї з'являється орбіталь b . Даний процес може бути проінтерпретований як перехід електрону з рівня i на рівень b . При цьому хвильова функція збудженого стану може бути записана у вигляді:

$$\psi = \sum_i \hat{t}_i \Phi \quad (13)$$

Можна записати систему рівнянь аналогічно до співвідношень (9,10):

$$\sum_{L=1}^M (\langle \hat{t}_K \Phi | H_e | \hat{t}_L \Phi \rangle - E \delta_{KL}) = 0 \quad (14)$$

де $K = 1, 2, \dots, M$.

На нашу думку, методика конфігураційної взаємодії носить більш загальний характер, порівнюючи зі зв'язаним кластерним підходом. Фактично конфігураційна взаємодія може бути представлена як пряме чисельне

розв'язання нерелятивістського стаціонарного рівняння Шредінгера. При розв'язку ми автоматично отримуємо певну „конфігурацію”, тобто набір електронних орбіталей. У випадку ж зв'язаного кластерного підходу ми тільки припускаємо, що дана конфігурація- це основний стан. Якщо ж це не так, то отримані чисельні розв'язки можуть не мати фізичного змісту. При наших дослідженнях основним критерієм вибору конкретного методу для обчислень являлась відсутність виродження отриманих розв'язків.

РОЗДІЛ 3

ОПТИЧНІ І МОРФОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ УТВОРЕНЬ ВУГЛЕЦЮ

3.1 Спектри поглинання та скануюча тунельна мікроскопія вуглецевих нанотрубок

Складні молекули на базі вуглецю – фулерени, нанотрубки, графен є базовими об'єктами дослідження в рамках революційного розвитку нанотехнологій останніх десятиріч [83]. Серед різноманітних експериментальних досліджень таких молекул слід виділити методики атомно-силової мікроскопії (АСМ) та скануючої тунельної мікроскопії (СТМ). Вони відіграють важливу роль в таких експериментах, оскільки дозволяють характеризувати зразки з високою просторовою роздільною здатністю, часто досягаючою рівня атомарної роздільної здатності. Так, наприклад, в роботі [84] вивчалися механічні властивості нанотрубок з використанням АСМ. Затухання електричної провідності вздовж одностійної нанотрубки було зареєстровано в [85] за допомогою методики контактної АСМ. Подібні експерименти, незважаючи на їх складність, є ключовими з точки зору побудови пристроїв нанорозмірної електроніки.

Однієї з задач даної роботи стало вивчення структури вуглецевої нанотрубки з використанням методик спектральної еліпсометрії та скануючої тунельної мікроскопії з високою просторовою роздільною здатністю.

Для експериментів були взяті зразки нанотрубок, вироблені в [86]. Спектральна еліпсометрія дозволила отримувати дисперсійні залежності оптичної провідності вуглецевих нанотрубок. Результати таких вимірів зі зразками вуглецевих нанотрубок в поліхлорвінілі представлені на рис. 7. Вони є типовими для спектральних характеристик вуглецевих нанотрубок [87] і мають чітко виражені смуги поглинання в спектральних інтервалах 1.2 та 4eВ. Наявність широких смуг свідчить про неоднорідний характер нанотрубок зразка (різна хіральність, товщина стінок, довжина тощо).

Експериментально просторова структура вуглецевих нанотрубок вивчалась за допомогою методики скануючої тунельної мікроскопії (СТМ). Методика реалізовувалася на атомно-силовому мікроскопі- зондовій нанолaboratorії ІНТЕГРА виробництва NT-MDT. Вимірювання СТМ дозволяли аналізувати особливості кристалічної структури зразка аналогічно до вимірювань проведених в [87]. Результати скануючої тунельної мікроскопії вуглецевих нанотрубок на олов'яній підкладці представлені на рис.8. Зразки виготовлялись методом виливання розплавленого олова на дзеркально поліровану нержавіючу сталь з тонким шаром вуглецевих нанотрубок на її поверхні. Наявність масивної сталльної основи при виливу забезпечувала швидкий відтік тепла від

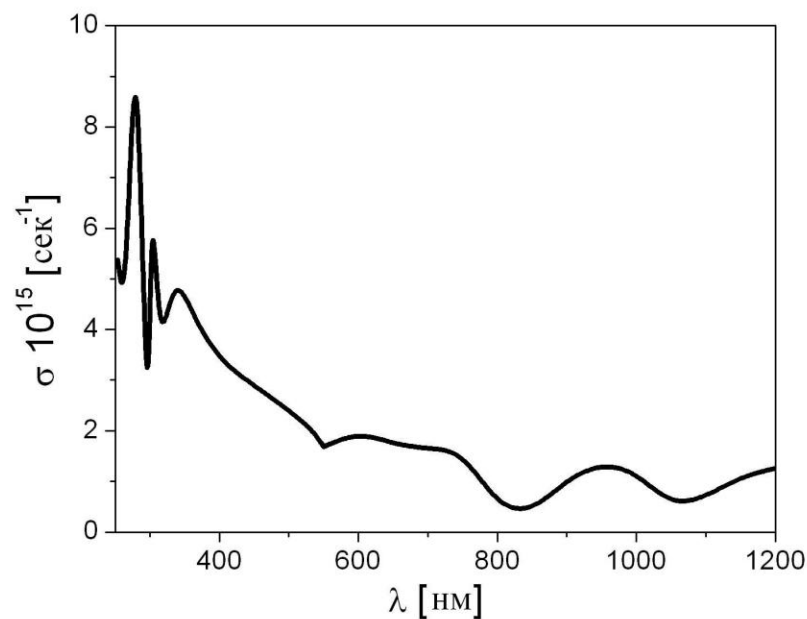


Рис. 7. Оптична провідність вуглецевих нанотрубок в полімерній матриці.

розплавленого олова і, як наслідок, мінімізувала небезпеку термічного пошкодження структури нанотрубок. З рис. 8 видно, що поверхня зразка має величину нерівностей 30 нанометрів, що в 5 раз перевищує нерівність поверхні чистого олова після його виливу на таку ж поліровану металічну поверхню. Тобто, як і у випадку експериментів [88], при вимірах СТМ ми реєстрували

профіль верхнього шару нанотрубок на олові, яке має низьку

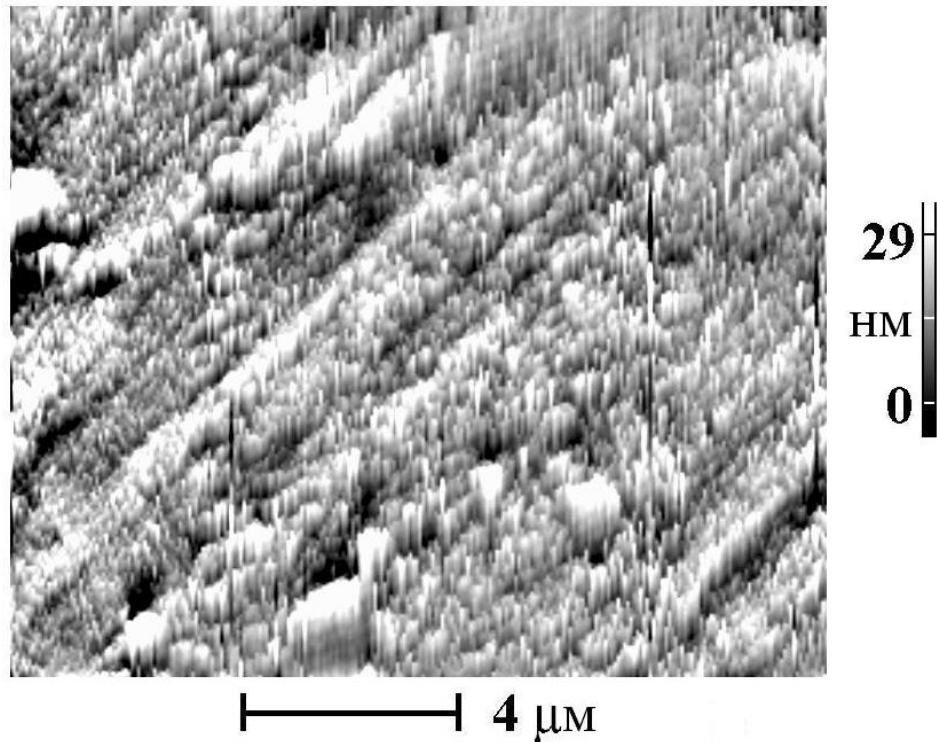


Рис. 8. Скануюча тунельна мікроскопія вуглецевих нанотрубок на олов'яній підложці. Роздільна просторова здатність вимірів – 6 нм.

електропровідність, а не профіль інтерфейсного шару олово-нанотрубки.

На рис.9 представлені результати СТМ вимірів нанотрубок нанесених на поверхню полірованої до дзеркального блиску мідної підкладки. Нанесення шару нанотрубок на підкладку проводилось шляхом повільного випаровування при кімнатній температурі водної суміші нанотрубок.

Як видно з цього рисунка, виміри, що проводились з міжатомною просторовою роздільною здатністю вказують на складну структуру нанотрубки. На рис.9 видно, що нанотрубка, яка судячи з поперечних розмірів представляє собою пучок нанотрубок або товстостінну нанотрубку, розташована вертикально і формує інтерфейсний шар (позначений з'єднаними стрілками) та дві крайові смуги (позначені нез'єднаними стрілками). Структура мідної підкладки спостерігається з правого боку контакту нанотрубки з підкладкою.

Схематично процес СТМ вимірів представлений на рис.10. Переріз нанотрубки (пучка нанотрубок), який зображений на рисунку у вигляді овалу формує інтерфейсний шар підкладка-нанотрубка, який також позначений на

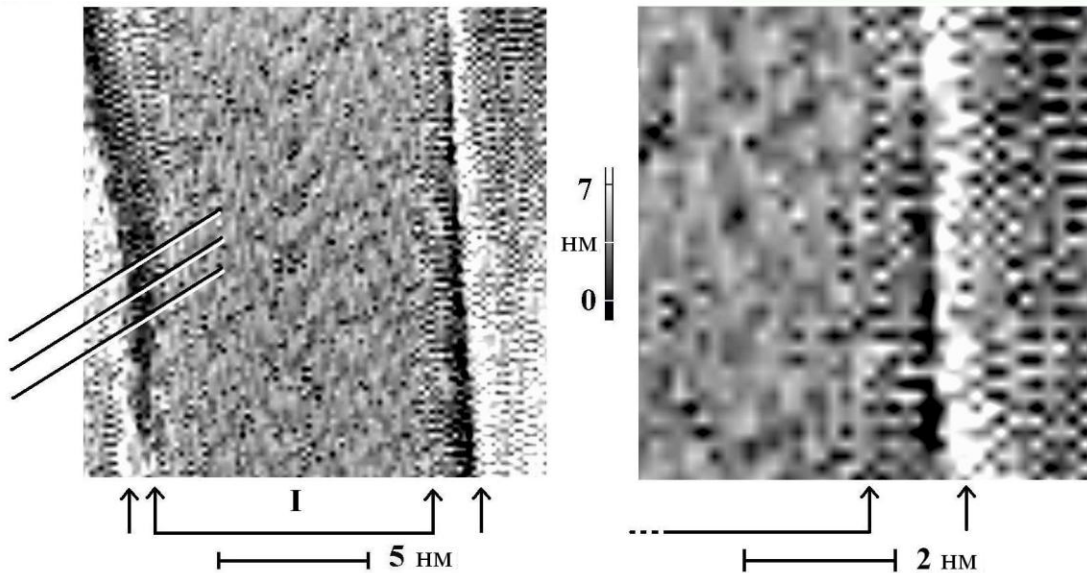


Рис. 9. Скануюча тунельна мікроскопія напівпровідникової вуглецевої нанотрубки на мідній підкладці. Роздільна просторова здатність вимірів – 0.15нм. Праворуч- збільшене зображення частини лівого рисунку.

рисунку з'єднаними стрілками.

Інтерфейсний шар має характеризуватись змішаними квантово-механічними станами атомів вуглецю і міді, які знаходяться на невеликій відстані. Тому з чисто геометричних міркувань він може існувати тільки в околі точці дотику овалу до лінії підкладки. Для експериментів СТМ в схемі підкладка-нанотрубка важливим є співвідношення електричних провідностей підкладки та нанотрубки. Як відомо [89], в залежності від хіральності, нанотрубка може бути або металом, або напівпровідником. У випадку напівпровідника (аналогічно нанотрубці з рис.9) концентрація електронів провідності на границі підкладка-нанотрубка перевищує концентрацію електронів провідності в самій нанотрубці, що робить більш ймовірну реєстрацію де-Бройлівських хвиль під час СТМ вимірів саме з області контакту нанотрубка-підкладка.

Для СТМ експериментів суттєвим є відносна різниця в електропровідності

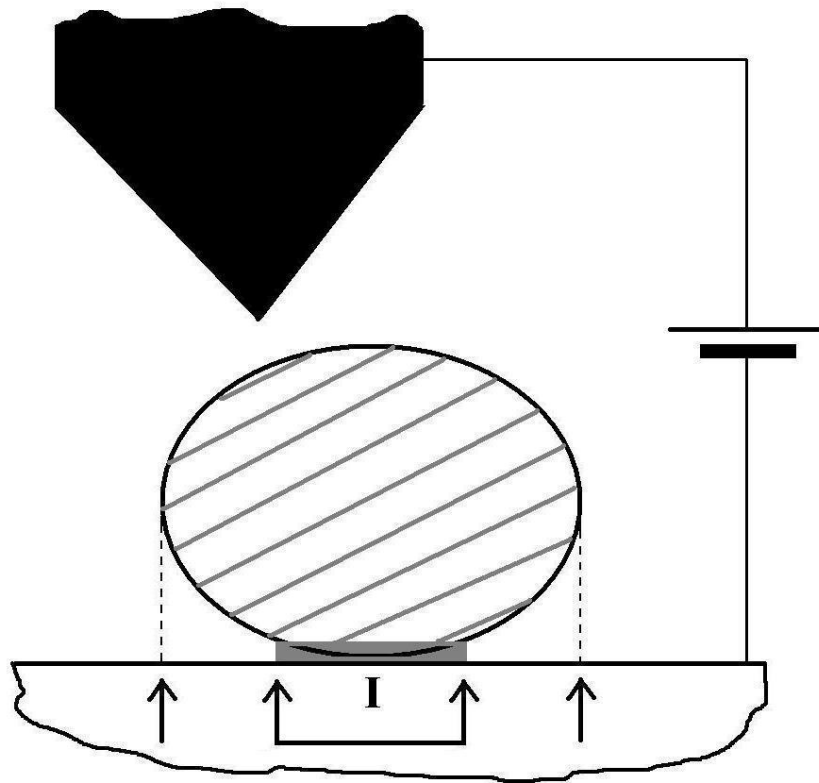


Рис. 10. Схематичне зображення скануючої тунельної мікроскопії вуглецевої нанотрубки. **I** інтерфейсний шар нанотрубка-мідь (позначений з'єднаними стрілками). Дві інші стрілки позначають положення крайової смуги.

підкладки та шару на підкладці. Тому у випадку рис. 8 ми реєстрували верхній край нанесених нанотрубок. Отримання високої просторової роздільної здатності в такій схемі пов'язане зі значним ускладненням експерименту.

3.2 Експериментальне і теоретичне визначення просторового розподілу електронної густини вуглецевої нанотрубки

З рисунків 9 видно, що інтерфейсний шар **I**, позначений з'єднаними стрілками, має дві суттєві особливості.

1. симетричну періодичну структуру деталі якої виділені на верхньому рисунку трьома паралельними прямими лініями. Періодичність структури відображає будову поверхневого шару нанотрубки (пучка нанотрубок).

2. Роздільна здатність зареєстрованого профілю інтерфейсного шару **I** є візуально меншою в порівнянні з оточуючими частинами поверхні мідної підкладки. Окремі атоми вуглецю та кристалічної ґратки міді, видимі на

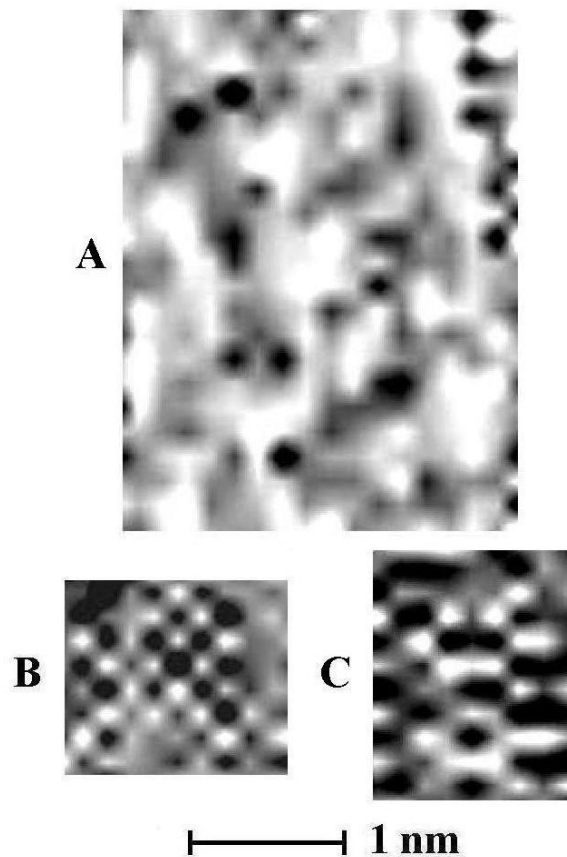


Рис. 11. Збільшені ділянки рис.3. А- інтерфейсний шар нанотрубка-мідь, В- атоми міді та С- гексагональні кільця графену.

підкладці, не розрізняються на області контакту нанотрубка-підкладка. Зменшення роздільної здатності пояснюється збільшенням де-Бройлівської довжини хвилі тунельованих електронів з проміжку інтерфейсного шару. Втрата енергії електронів є наслідком різних величин роботи виходу для мідної підкладки та нанотрубки, що приводить до контактних явищ пов'язаними з

вирівнюванням рівнів Фермі для підкладки та нанотрубки. В залежності від діаметру, хіральності та кількості атомних шарів в стінках нанотрубки вона

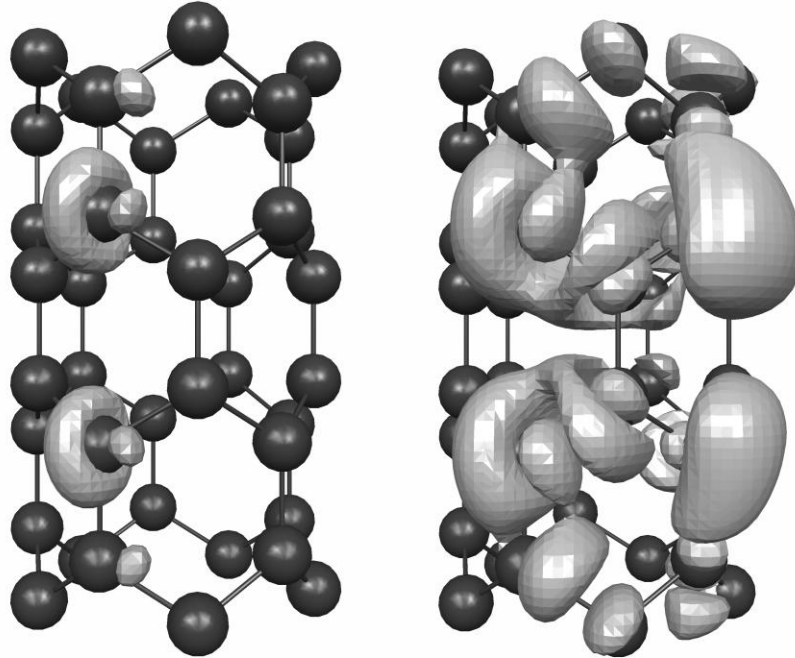


Рис. 12. Квантовомеханічні розрахунки хвильових функцій верхнього заселеного (зліва) та нижнього незаселеного молекулярних рівнів енергії (5,0) вуглецевої нанотрубки з 40 атомів. Значення модуля хвильової функції на побудованих ізоповерхнях- 0.035.

може мати різну роботу виходу, що приводить до зміни довжини деБройлівської хвилі в зоні контакту нанотрубка-підкладка. У зоні провідності рух електронів можна описати у вигляді деБройлівських хвиль, які можуть створювати тунельний струм, який і реєструється під час експериментів.

Крайові смуги на рис. 9 у вигляді контрастної вертикальної лінії з перерозподілом інтенсивностей (більш світла смуга і більш темна смуга у вигляді своєрідної «тіні») є наслідком проходження де-Бройлівських хвиль в околі краю нанотрубки (рисунок 5, 6- нез'єднані стрілки). Фаза хвиль може зазнавати впливу крайових ефектів, що і призводить до появи смуги на зразок дифракційної структури при проходженні світла поблизу прямого краю напівпровідника чи металу.

Як можна побачити на рис.9, частини підкладки, які оточують нанотрубку, покриті відірваними від нанотрубки карбоновими структурами, які формують наноострівці. Збільшені частини рис.9 представлені на рис.11. На цьому рисунку видно інтерфейс нанотрубка-мідна підкладка (рис.11А), атоми міді (рис.11,В) та графенові гексагональні структури (рис.11,С).

Нами були проведені квантово-механічні чисельні розрахунки (5,0) вуглецевої нанотрубки з 40 атомами, аналогічно до розрахунків в роботі [90].

На рис.12 зображені вигляди хвильових функцій верхнього заселеного та нижнього незаселеного молекулярних рівнів даної нанотрубки. Як видно з цього рисунка вигляд хвильової функції відображає симетрію нанотрубки (має дві площини симетрії, які співпадають з площинами симетрії нанотрубки).

В той же час хвильові функції не локалізовані біля атомів, як у випадку кристалічної ґратки з трансляційною симетрією. Це також може пояснювати деяку «розмитість» інтерфейсної зони I на рис.9

Скануюча тунельна мікроскопія напівпровідникових вуглецевих нанотрубок виявила суттєві особливості структури контакту нанотрубка-металева підкладка. По-перше, це наявність інтерфейсного шару нанотрубка-метал з хвильовими функціями змішаного квантового стану, який формується хвильовими функціями нанотрубки і металу та відображає симетрію нанотрубки. Дані спектральної еліпсометрії, які вказують на наявність електронних станів в спектральному діапазоні 1.2 та 4eV добре корелюють з результатами скануючої тунельної мікроскопії. Так, можливі міжзонні переходи в нанотрубці приводять до втрати енергії електрона провідності і, як наслідок, до зменшення просторової роздільної здатності вимірів, пов'язаної зі збільшенням довжини хвилі тунельованих електронів. Відсутність різкого зостання оптичної провідності в ближній інфрачервоній області спектру на рис.5 вказує [91] на переважно напівпровідниковий тип провідності в досліджуваних нанотрубках. Це також підтверджується проведеними вимірами СТМ. Наявність крайового артефакту, який пов'язаний з проходженням кінця голки при СТМ вимірах в області геометричної границі напівпровідникової

вуглецевої нанотрубки, є наслідком хвильової природи електронів і можливим проявом дифракційних ефектів при цьому. Як висновок, дослідження СТМ та спектрально- еліпсометричні виміри дозволяють характеризувати не тільки просторову будову нанотрубки, а також і її тип провідності.

3.3 Параксіальний розв'язок рівняння Шредінгера для де-Бройлівських хвиль електронів у вуглецевих нанотрубках

Відкриття вуглецевих нанотрубок, циліндричних вуглецевих молекул з вийняtkово цікавими механічними та електронними властивостями розглядається науковою спільнотою як напрямок, який має потенційно велике значення з точки зору як фундаментальної фізики так і з точки зору потенційно важливих практичних застосувань. Вуглецеві нанотрубки мають унікальні фізичні характеристики які ймовірно роблять їх базовим елементом для нанопристроїв. Одним з ключових моментів конструювання таких нанопристроїв і проблема електричних контактів (які можна робити, наприклад, нанесенням нанотрубок на металеву підкладку) а саме фізичні процеси, які мають місце в тонкому інтерфейсному шарі нанотрубка-підкладка через який проходить струм до металевих та напівпровідникових нанотрубок. Формування бар'єру Шоткі чи р-п напівпровідникового типу на мграниці контакту нанотрубка-підкладка вносить додаткові ускладнення в фізичні процеси в нанотрубках.

Такого роду контакти можуть виникати як і на межах нанотрубка-металева підкладка так і між окремими нанотрубками, які мають різні (металева чи напівпровідникову) типи провідностей. В попередніх роботах одношарова нанотрубка може мати металевий чи напівпровідниковий типи провідності в залежності від її діаметру і виду спіральності [92]. Наявність пентагональних-гептагональних пар дефектів в гекагональній кристалічній ґратці поверхні нанотрубки призводить до зміни виду спіральності нанотрубки і може формувати нанорозмірні контакти типу Шоткі чи р-п напівпровідникового типу [93]. Перехід металева-напівпровідникова

нанотрубка може мати місце при механічному роздавлюванні нанотрубок [94], при дії змінного магнітного поля [95] чи при введенні атомів різних металів, які можуть трансформувати металеву одношарову вуглецеву нанотрубку в нанотрубку напівпровідникового типу з різною шириною забороненої зони [96]. Остання робота демонструє вплив точкових дефектів на зонну структуру вуглецевої нанотрубки. Аналогічно, інші типи дефектів кристалічної ґратки (зміни кута орієнтації атомних площин) також може визвати перехід металевий-напівпровідниковий типи провідності [97].

Геометрія контакту нанотрубка-підкладка (поверхня нанотрубки, яка на контакті з металом за рахунок Ван-дер-Ваальсівських сил або при виникненні ковалентного типу зв'язку) може привести до топологічно інших інтерфейсних контактів [98]. Аналогічно електронні та транспортні властивості інтерфейсу металево-напівпровідникових вуглецевих нанотрубок залежать від довжини нанотрубки та параметрів формування бар'єру Шоткі електричного контакту [99].

Скануюча тунельна мікроскопія (СТМ), починаючи з моменту її відкриття [100], довела свою здатність бути функціональною методикою для досліджень характеристик карбонових молекул. СТМ експерименти на зразках з різною електричною провідністю і зонною структурою виявили важливі особливості методики. СТМ-скани поверхні відображають в основному електронну структуру зразка, ніж геометрію його поверхні [101]. При експериментах з тунелюванням електронів через тонку діелектричну плівку СТМ скан залежить від тунельного струму, який може проходити або не проходити через зону провідності ізолятора в залежності від електричної напруги між зразком та голкою мікроскопа [102]. Скануюча тунельна мікроскопія відображає в основному просторовий розподіл густини електронних станів в кристалічній ґратці. Так, наприклад, залізо-нікелевий сплав з [001] орієнтованою гранецентрованою кристалічною ґраткою сканований за допомогою СТМ має характерні більш яскраві точки, які відповідають атомам залізі та більш темні, які відображають атоми нікелю [103].

СТМ експерименти з фулереновими нанокристалами, які склались тільки з фулеренів типу C60, C70 або з суміші обох виявили, що топологія сканованих з високою просторовою роздільною здатністю зразків відображає молекулярні орбіталі фулеренів а не положення атомів вуглецю [104]. СТМ експерименти на провідникових поверхнях виявляють просторові структури атомів на поверхні з ненасиченими хімічними зв'язками. При цьому були зареєстровані відповідні просторові енергетичні стани- СТМ індукована емісія світла виявила кремнієві ненасичені хімічні зв'язки на гідрогенізованих Si(001) поверхнях які були просторово проскановані і проаналізовані за допомогою спектроскопічних методик [105]. Експерименти виявили, що атоми на Au(100) поверхні формують специфічні просторові структури включаючи стрічкоподібні домени, які оточують поверхневі дефекти [106].

Задача даного етапу досліджень пов'язана з експериментальним вивченням металевих та вуглецевих нанотрубок методом скануючої тунельної мікроскопії високої просторової роздільної здатності.

Скануюча тунельна мікроскопія дозволяє проводити виміри з атомною просторовою роздільною здатністю і реєструвати атомну структуру зразка. Який вивчається шляхом вимірів величин тунельного струму електронів, які рухаються з зразка до кінця гострої голки. Точність реєстрації координати $(\Delta x, \Delta y)$ пов'язана з принципом невизначеності для де-Бройлівських хвиль електронів і може досягати в експериментах величин в одиниці ангстрем. В той же час кінчик голки може знаходитись на відстанях в десятки нанометрів від поверхні зразка. Як наслідок, можна використовувати наближення параксіальних хвиль при якому швидкість зміни модуля хвильової функції набагато менша в напрямку перпендикулярному до площини зразка (вдоль осі Z) в порівнянні з напрямками вздовж поверхні зразка.

Для математичного описання цього процесу ми візьмемо стаціонарне рівняння Шредінгера для де-Бройлівської хвилі електрону в просторі:

$$H\varphi(x, y, z) = E\varphi(x, y, z) \quad (15)$$

Воно може бути виведене з хвильового рівняння для хвилі електрону

$$\partial^2 \psi(x, y, z, t) / \partial t^2 + V^2 \Delta \psi(x, y, z, t) = 0 \quad (16)$$

в наближенні $\psi(x, y, z, t) = \varphi(x, y, z) \varphi_1(t)$,де $\varphi_1(t) = \exp(i\omega t)$.

Швидкість V та хвильовий вектор k пов'язані через співвідношення: $k = \omega/V$. Розв'язком рівняння (16) є сферична хвиля, яка в параксіальному наближенні ($x, y \leq z$) де $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \approx z(1 + (x^2 + y^2)/2z^2)$ (розклад в ряд до першої степені малої величини $(x^2 + y^2)/2z^2$) може бути записана:

$$\varphi(x, y, z) = \exp(-ikr) / r \approx (1/z) \exp(-ikz) \exp(-ik(x^2 + y^2)/2z) \quad (17)$$

Для того, щоб уникнути сингулярності в рівнянні (17) в точці $z=0$ ми можемо використовувати інваріант рівняння (17) по відношенню до трансляції координати вздовж осі Z (в нашому випадку на уявну величину im):

$$\varphi(x, y, z) \approx (1/(z + im)) \exp(-ik(z + im)) \exp(-ik(x^2 + y^2)/2(z + im)) \quad (18)$$

З фізичної точки зору в даному випадку ми використовуємо інваріантність хвильового рівняння та його розв'язків відносно вибору системи координат. З математичної точки зору це означає, що розв'язки хвильового рівняння не змінюють свого вигляду при введенні довільних доданків (навіть уявних величин) до координат. Розділяючи дійсну та уявну частини хвильової функції в рівнянні (18) ми можемо отримати наступне співвідношення:

$$\varphi(x, y, z) \approx \left(1/\sqrt{z^2 + m^2}\right) \exp(i \arctan(\xi/m)) \exp(ikz(x^2 + y^2)/2(z^2 + m^2)) \exp(km(x^2 + y^2)/2(z^2 + m^2)) \quad (19)$$

величина $\theta = \arctan(\xi/m)$ може бути проінтерпретована як кут сходження де-Бройлівської хвилі або утворюючий кут конусу в якому розповсюджується хвиля.

Розв'язок (19) є хвиля з профілем інтенсивності у вигляді гаусівської хвилі (Гаусівський пучок) [107] з мінімальним радіусом r_0 (при $z=0$):

$$r_0 = \sqrt{2m/k} \quad (20)$$

Співвідношення (20) може бути отримане зі співвідношення (19) при $z=0$. В співвідношенні (20) проявляється фізичний зміст величини m , як такої, що зводить математичну сингулярність ($r_0=0$) в початку координат для сферичної хвилі ($m=0$) до мінімального радіусу перетяжки Гаусівського пучка

де-Бройлівської хвилі вільного електрона. При цьому цей мінімальний радіус має визначати і інші параметри пучка у хвильовому наближенні (наприклад, кут сходження згідно співвідношення (19)). Висока просторова роздільна здатність ($\Delta x, \Delta y$) тунельної мікроскопії базується на рівняннях для проекцій хвильового вектора:

$$\Delta x \Delta k_x \geq \pi, \quad \Delta y \Delta k_y \geq \pi \quad (21)$$

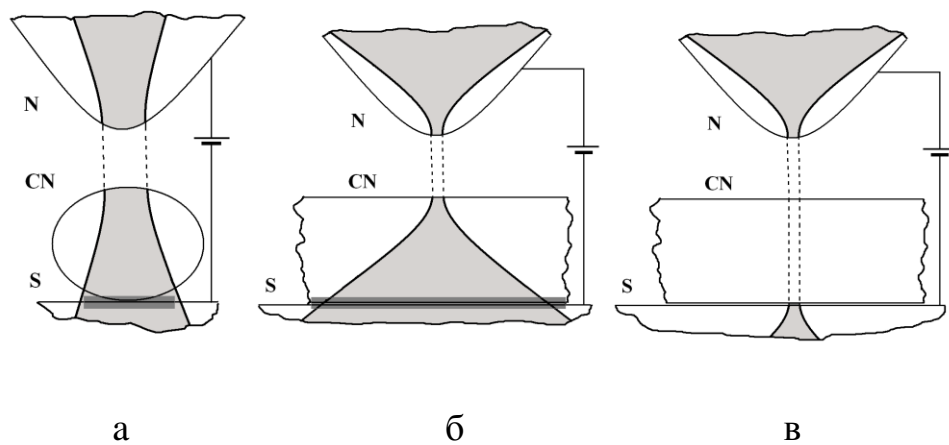


Рис.13 Скануюча тунельна мікроскопія металевої (а,б) та напівпровідникової (в) нанотрубки в поперечному (а) та поздовжньому (б,в) перетинах. S- підкладка, CN- вуглецева нанотрубка, N- голка мікроскопа. Темно-сірий прямокутник-електричний контакт зони нанотрубка- підкладка. Світло-сіра зона розповсюдження де-Бройлівської хвилі електрону в параксіальному наближенні, пунктирні лінії вказують на розповсюдження де-Бройлівської хвилі при тунелюванні.

Для того, щоб отримати співвідношення подібне до рівняння (21) ми повинні знайти проекції хвильового вектора на вісь z . Можна це зробити обчисливши часткові похідні всіх уявних аргументів експоненціальної функції зі співвідношення (19) по змінній z :

$$k_z = k - \partial(\arctan(\xi/m))/\partial z = k - m/(m^2 + z^2) \quad (22)$$

Беручи до уваги співвідношення між хвильовим вектором і проекціями хвильового вектора

$$(k_x)^2 + (k_y)^2 + (k_z)^2 = (k)^2 \quad (23)$$

можна отримати зі співвідношень (20),(22) рівняння для проекцій хвильового вектора на осі x та y при $z=0$:

$$k_x r_0 = k_y r_0 = \sqrt{2} \quad (24)$$

Практично співвідношення (24) є деталізованим представленням співвідношення (21) ($r_0 \approx \Delta x/2$) для хвильових функцій з Гаусівським профілем амплітуди. Порівнюючи співвідношення (20) і (21) ми можемо визначити точну величину просторової роздільної здатності скануючої тунельної мікроскопії при подвійному мінімальному радіусу r_0 де-Бройлівської хвилі з Гаусівським профілем.

Використовуючи вищенаведений підхід, ми можемо отримати базисне співвідношення для просторової роздільної здатності скануючої тунельної мікроскопії. З чисто геометричної точки зору кут $\theta \approx l/2D$, D - діаметр нанотрубки а l - довжина електричного контакту нанотрубка-підкладка (горизонтальні розміри темно-сірого прямокутника на рис.13). Беручи до уваги співвідношення 6 можна отримати співвідношення для просторової роздільної здатності:

$$2r_0 = \frac{4\lambda D}{\pi l} \quad (25)$$

де λ це довжина хвилі де-Бройля. Співвідношення (25) може бути застосоване для будь-якого провідникового нанооб'єкту (наприклад, наночастинки або фулерену) діаметром D з величиною питомої електричної провідності одного порядку з провідністю матеріалу підкладки.

Схема розповсюдження електронів в тунельному мікроскопі при скануванні вуглецевої нанотрубки представлена на рис.13. На рисунку представлені повздовжні і поперечні перетини нанотрубки, яка сканується. З геометричної точки зору просторово обмежений нанотрубка-підкладка електричний контакт

(темно-сірі смужки на рисунку) призводить до меншого кута сходження φ де-Бройлівської хвилі і, як результат, беручи до уваги співвідношення (19), до більших значень просторової роздільної здатності ($\Delta x, \Delta y$).



Рис.14 Скануюча тунельна мікроскопія напівпровідникової нанотрубки. Просторова роздільна здатність 0.06 нм.

3.4 Експериментальне вивчення типу провідності вуглецевих нанотрубок та типу кристалічної ґратки напівпровідникової нанотрубки

Для експериментальної перевірки вищеприведеної теоретичної моделі ми провели експерименти використовуючи методику скануючої тунельної мікроскопії вуглецевих нанотрубок нанесених на поліровану мідну підкладку. Зразок був виготовлений шляхом випаровування каплі води, яка містила вуглецеві нанотрубки на поліровану мідну підкладку.

Мікроскоп ІНТЕГРА НТ-МДТ дозволяв проводити виміри в режимі скануючої тунельної мікроскопії і використовувався для прецизійного сканування поверхні зразка. Просторова роздільна здатність скануючої тунельної мікроскопії досягала 0.06 нанометрів. Експерименти проводились в режимі вимірів з постійним тунельним струмом (постійною величиною кінчик голки-поверхня зразка), що дозволяло напряму отримувати профілі поверхні.

На рис.14,15 можна бачити результати СТМ вимірів напівпровідникової вуглецевої нанотрубки та металевої нанотрубки діаметрами в декілька нанометрів. Просторова роздільна здатність вимірів становила 0.06 нанометрів. Для напівпровідникової нанотрубки це величина максимально можливої просторової роздільної здатності. Оскільки різниця між електричною провідністю нанотрубки і мідної підкладки є дуже суттєвою, це призводить до тунелювання електрону з зони контакту нанотрубка-підкладка.

Електрон проходить через нанотрубку в режимі тунелювання де-Бройлівської хвилі через потенціальний бар'єр. На рис.14 можна розрізнити гексагональну структуру поверхні нанотрубки, а також впорядковану атомну структуру підкладки.

Зони підкладки і нанотрубки мають однакову яскравість, що доводить, що електрони тунелюються саме з зони електричного контакту підкладка-нанотрубка (яскравість пікселу СТМ сканів пропорційна до координати Z точки поверхні під вістрям голки мікроскопу). Артефакти на краях нанотрубки [108] відсутні в даному випадку, можливо до відносно малого діаметру нанотрубки. Результати СТМ вимірів для металевих нанотрубок різного діаметру представлені на рис.15. Можна бачити підвищену яскравість просторової структури в зоні нанотрубки на рисунку, що доводить, що електрони тунелювались з верхньої частини металевої нанотрубки. Структура в зоні нанотрубки має явно меншу просторову роздільну здатність порівнюючи з структурою підкладки та з результатами рис.14.

Структура на поверхні нанотрубки на рис.15 (праворуч) є неоднорідною з можливістю бачити окремі частини впорядкованої кристалічної ґратки в зоні

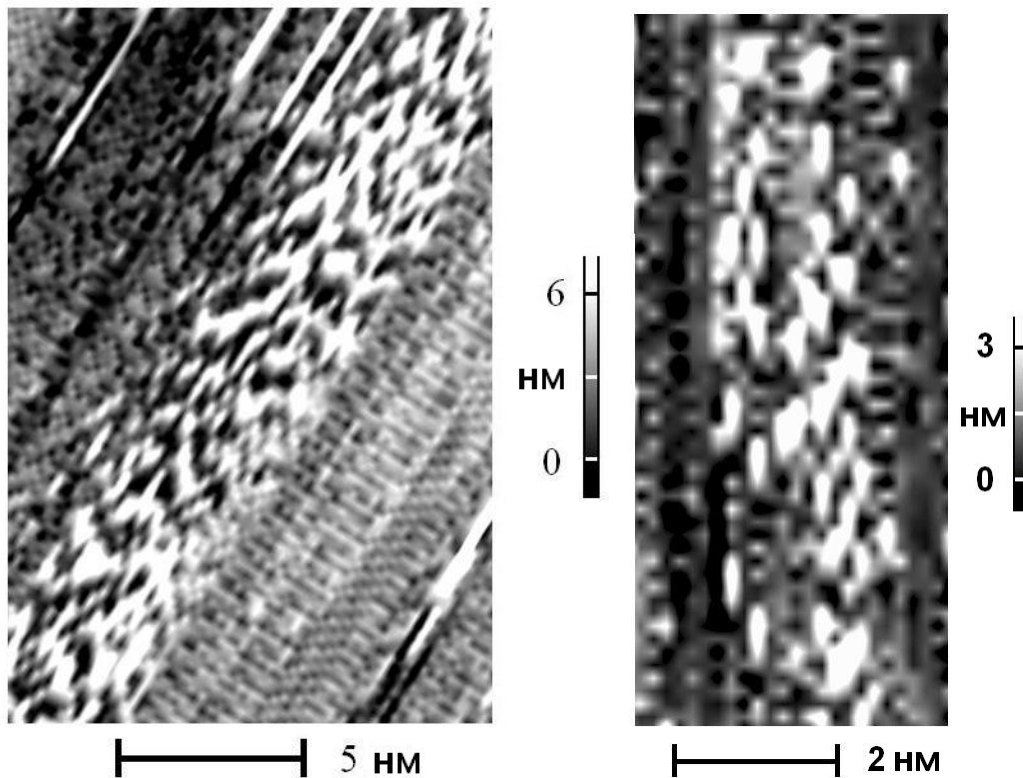


Рис.15 Скануюча тунельна мікроскопія металевих нанотрубок. Просторова роздільна здатність 0.06 нм.

нанотрубки. Це є наслідком відносної малості діаметру нанотрубки і як результат просторової вузькості потенціального бар'єру. В даному випадку електрони тунелюються або з вершини нанотрубки, або з підкладки. Просторова структура на нанотрубках з рис.15 має чітку поперечну структуру, що вказує на вищу просторову роздільну здатність вздовж нанотрубки у відповідності зі схемою на рис.13.

Таким чином хвильова функція з гаусівським профілем амплітуди може бути отримана в параксіальному наближенні для стаціонарного рівняння Шредінгера для де-Бройлівської хвилі електрону. Мінімальний радіус пучка хвильової функції визначає просторову роздільну здатність вимірів за допомогою скануючої тунельної мікроскопії. Проекції хвильового вектора на осі x та y є пов'язаними з мінімальною величиною діаметра пучка і формують базове співвідношення принципу невизначеності. Експерименти на металевих та

напівпровідникових нанотрубках вказують на драматичну різницю в просторовій роздільній здатності в СТМ вимірах. Наведені результати вказують на різницю в просторовій роздільній здатності вздовж і поперек нанотрубки. Базисне співвідношення для просторової роздільної здатності для провідникової нанотрубки або любого нанооб'єкту на металевій підкладці було виведене в результаті даного наближення.

3.5 Оптичні властивості і просторовий розподіл електронної густини шарів графену на мідній підкладці

Моношари графену демонструють унікальні фізичні властивості внаслідок спряженості π -електронів вздовж площини гексагональної структури та 2D розмірної густини електронних станів з “ультрарелятивістськими” електронами і дірками. Такі фізичні властивості роблять графен перспективним матеріалом для використання в різноманітних наукових проектах. Властивості графену включають високу електричну і теплову провідності а також стабільні властивості при кімнатній температурі, що потенційно дозволяє використовувати графен в нанопристроях. Мікросхеми на основі графену можуть функціонувати при терагерцових частотах. При цьому фізичні властивості графену можуть залежати від параметрів підкладки. Атоми підкладки можуть дифундувати в шар графену і змінювати його локальні властивості. Мідна підкладка може використовуватися в нанопристроях як електрод внаслідок високої електропровідності міді і відносної дешевизни. При цьому великі одношарові графенові плівки розмірами в сантиметри можуть вирощуватися на підкладках з використанням методики хімічного випаровувального нанесення [109]. Одним з цікавих прикладів використання графенів є їх використання в оптоелектронних пристроях. Чутливі та селективні біосенсиори були продемонстровані з вирощеними вертикально орієнтованими графенами прямо на площині електрода сенсора [110]. Мідні плівки покриті одним або декількома шарами графену можуть демонструвати виразні плазмонні характеристики. Такі характеристики є досить стабільними, що

робить можливим їх використання в плазмонних пристроях [111]. При цьому плазмони в системі графен-металева підкладка демонструють досить складну поведінку. Так наприклад, елетромагнітний відгук графена та спектр колективного плазмонного збудження досліджувались як функція хвильового вектора і частоти [112]. Поведінка плазмонів як частинок в графені, який був епітаксіально вирощений на SiC(0001) вивчався як фунція температури, внутрішніх дефектів, впливу багат шаровості та густини носіїв заряду [113]. Графен може використовуватися як прозорий електрод в компютерних дисплеях внаслідок його прозорості та одночасно високої електропровідності. Використовуючи еліпсометричні вимірювання з одночасними чисельними обрахунками можна визначати оптичні константи (показник заломлення n та коефіцієнт поглинання k) з експериментальних даних для шару графену в широкому спектральному діапазоні. Константи дозволяють визначити оптичне пропускання графену а також його оптичну провідність. В цій частині досліджень ми проводили спектральні еліпсометричні дослідження графенових плівок на мідній підкладці.

Для детального вивчення поверхневої морфології графену, нанесеного на мідний шар, ми проводили ряд експериментів з використанням скануючої тунельної мікроскопії. Велика площа $1 \times 1 \text{ см}^2$ графенової плівки високої якості була вирощена на плівці Cu (1мкм товщиною) використовуючи методику хімічного випаровувального нанесення [114]. Підкладка з плівкою міді була поміщена в кварцеву трубку і нагріта до 1000°C . Потім через камеру був пропущений водень H_2 і метан CH_4 з величиною потоку 20 і 40 сантиметрів за хвилину при температурі 1000°C , тиску 600мТор на протязі 30 хвилин. На кінцевій стадії обєм був швидко охолоджений до кімнатної температури в водневій атмосфері. Плівка міді наносилась з використанням методики випаровування електронними пучками (апарат Moorfield) з джерела на кварцеві пластини при базовому тиску 5×10^{-7} мбар. Ріст мідної плівки контролювався каліброваним кварцевим вібратором, швидкість росту плівки була порядку 0.5 нм/с. Перед нанесенням мідної плівки на кварцеву підкладку наносились 3нм

адгезивні плівки хрому. Сама підкладка очищалась за допомогою ультразвуку в нагрітому ацетоні а потім в етанолі.

Мікроскоп ІНТЕГРА НТ-МДТ використовувався для точного вивчення

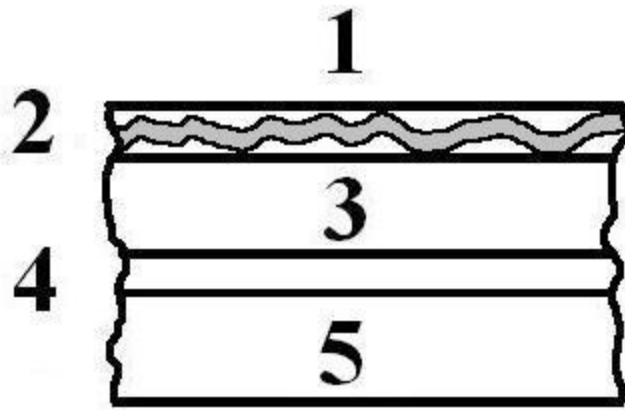


Рис.16 Схема півки графену на міді. (1) – повітря, (2)- неоднорідний шар графену (сірий) і гранули міді, (3) товста мідна плівка, (4) тонкий адгезивний шар хрому і (5) кварцева підкладка.

поверхневої топології в режимі скануючої тунельної мікроскопії (СТМ). Просторова роздільна здатність СТМ досягала 0.1 нм. Для отримання профілю поверхні експерименти проводились в рнежимі вимірювання з постійним тунельним струмом, що означає постійну відстань вістря голки- поверхня зразка.

Для контролю якості графенової плівки на півці міді ми використовували раманівську спектроскопію. Раманівські спектри отримувались з використанням Renishaw RM1000 спектрометру з довжинами хвиль збудження 514нм та 633нм. Спектральні еліпсометричні вимірювання проводились в $\lambda=245-1000$ нм спектральній області з використанням методики Бітті [115]. Азимут відновленої поляризації Ψ та фазовий здвиг Δ між р- та s-компонентами вимірювались при різних значеннях кута падіння φ та

довжинах хвиль світла λ . Оптичні константи графенової плівки при різних кутах падіння на зразок обчислювались використовуючи формулу Ейрі [116].

$$R_{s,p} = \frac{r_{s,p_i} + r_{s,p_{i+1}} e^{2i\theta}}{1 + r_{s,p_i} r_{s,p_{i+1}} e^{2i\theta}} \quad (26)$$

де $i=1,2$ а $R_{s,p}$ є амплітудним коефіцієнтом відбиття від подвійної плівки мідь-графен (рис.16).

$$r_{s_i} = \frac{n_i \cos(\varphi_i) - n_{i+1} \cos(\varphi_{i+1})}{n_i \cos(\varphi_i) + n_{i+1} \cos(\varphi_{i+1})}, \quad (27)$$

$$r_{p_i} = \frac{n_{i+1} \cos(\varphi_i) - n_i \cos(\varphi_{i+1})}{n_{i+1} \cos(\varphi_i) + n_i \cos(\varphi_{i+1})}$$

де r_{s,p_i} є Френелівським амплітудним коефіцієнтом відбиття від межі, яка розділяє i та $i+1$ шари для s - чи p - компонент. φ_i кут падіння світла з i -го шару в $i+1$ -й. Кут знаходиться із закону Снеліуса. θ_i є фазова товщина

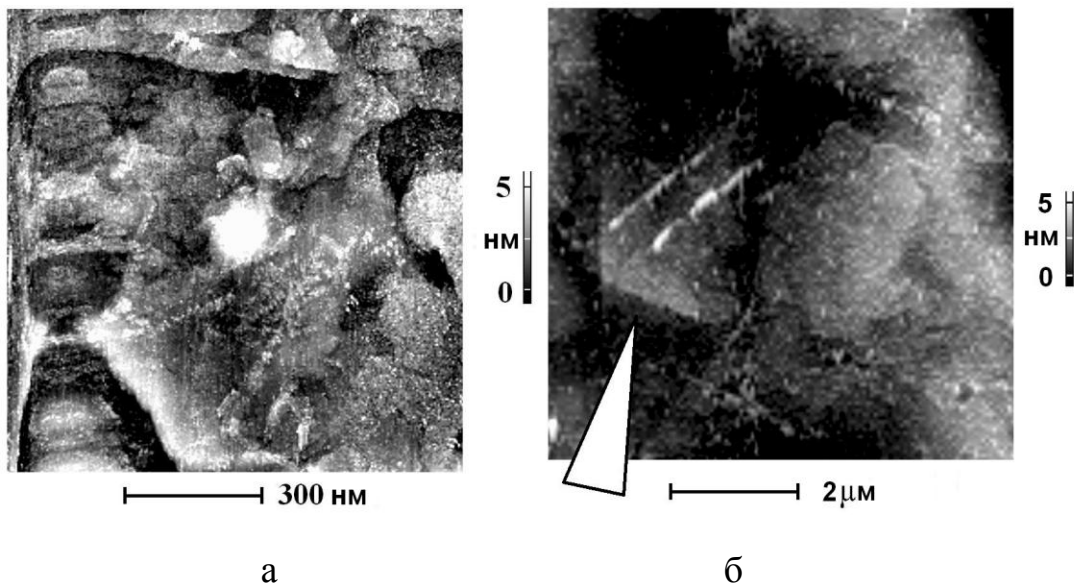


Рис.17 СТМ профілі графену на мідній плівці. а)Просторова роздільна здатність 4 нм, б) Просторова роздільна здатність 40 нм, ромбовидний кристал графену позначений стрілкою.

графенової плівки, яка може бути знайдена з використанням співвідношення

$$\theta = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 d \cos(\varphi_2), \text{ де } n_2 \text{ та } d \text{ є показником заломлення та товщиною } i\text{-го шару а}$$

λ довжиною хвилі світла. Показники заломлення шарів є комплексними

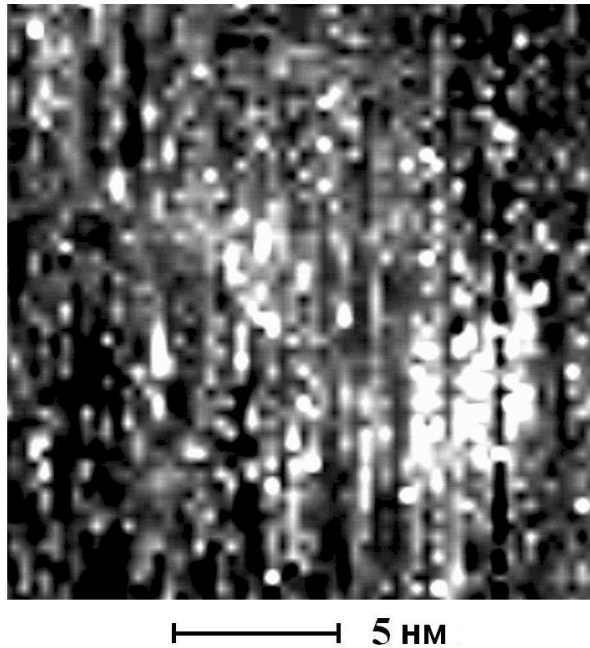


Рис.18 СТМ профілі графену на мідній плівці.

Просторова роздільна здатність 0.1 нм.

числами за виключенням повітря. Для одночасного визначення n та коефіцієнта поглинання k ми використовуємо співвідношення

$$R_p / R_s = \tan \Psi \exp \Delta \quad (28)$$

Співвідношення (26)-(28) можуть розв'язуватися з використанням чисельних методик. В цьому випадку використовувалося програмне забезпечення MathCad. Оптичні константи для міді брались з [116] а еліпсометричні параметри Ψ та Δ при різних кутах падіння φ отримувались експериментально.

Результати СТМ експериментів на міді за шаром графену нанесеного за допомогою методики хімічного випаровування приведені на рис.17. Ми можемо бачити плоскі кристали графену з прямими краями, які покривають скановану площу в 1x1 мікрон. Скануюча тунельна мікроскопія проведена з атомною просторовою роздільною здатністю вказує на вертикальну орієнтацію кристалічної ґратки графену (рис.18). Просторовий період вертикальної

періодичної структури на рисунку приблизно дорівнює 0.63 нанометри що приблизно становить довжину одного з примітивних векторів кристалічної ґратки графіту.

Кристалічна ґратка вертикального графену на підкладці схематично зображена на рис.19 . Ґратка з рисунку була сконструйована як 4x1x2 плоска надкомірка графіту без атомів вуглецю з двома ненасиченими хімічними зв'язками. Зрозуміло, що такі атоми з двома незв'язаними хімічними зв'язками були б надзвичайно хімічно активні, що привело б до їх окислення атомами атмосферного кисню. На рис.18 спостерігаються тільки парні ланцюжки з рис.19, скоріш за все, ті, які містять майже сформовану гексагональну

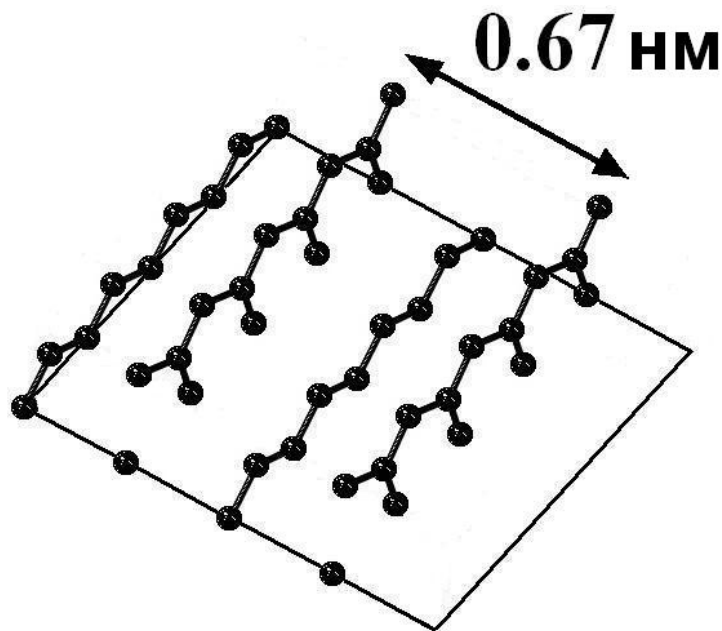


Рис.19 Кристалічна ґратка вертикального графену на підкладці.

структуру. Непарні ланцюжки не реєструються при наших вимірах, тому що вони не містять гібридизованих sp^2 орбіталей з віссю симетрії, яка перпендикулярна до поверхні зразка. Такі перпендикулярні до поверхні орбіталі мали б менший електричний опір (а значить і більші значення

електричного струму) під час проходження де-Бройлівської хвилі електрону в умовах скануючої тунельної мікроскопії.

Раманівські дисперсійні криві досліджуваного зразка графену (див.рис.20) складаються з чітких піків: G пік в спектральній ділянці 1580см^{-1} внаслідок коливання E_{2G} в площині кристалу в центрі зони Брілюена та 2D пік в спектральній ділянці 2700см^{-1} внаслідок двохфотонного внутрішньодолиного розсіяння [117]. Можна зробити висновок, що плівки є в основному одношаровим графеном без дефектів (рис.20). Це важливо, оскільки раманівська спектроскопія, що базується на непружному розсіянні є одним з

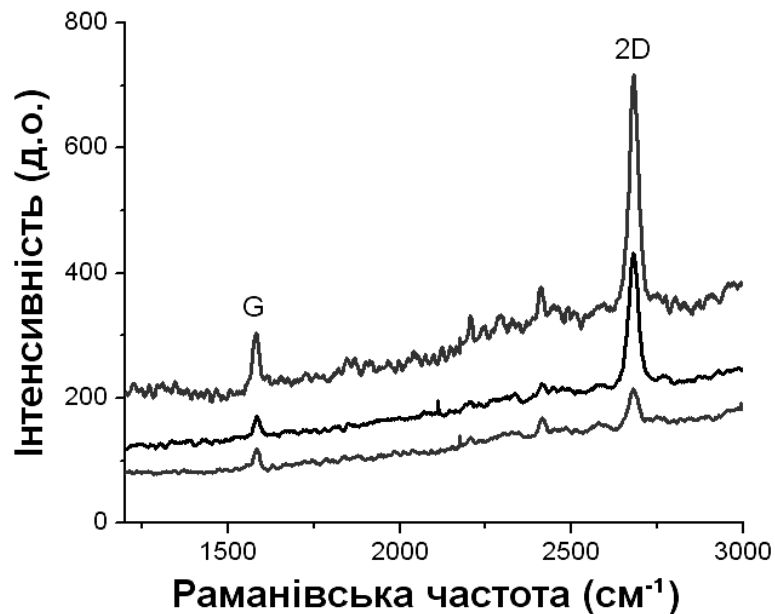


Рис.20 Основні Раманівські піки шару графену на мідній плівці товщиною 1мкм ($\lambda_{exc}=514\text{ nm}$).

основних інструментів для ідентифікації одношарового графену і дозволяє контролювати домішки, дефекти кристалічної ґратки та хімічну модифікацію кристалів графену [117].

Результати чисельного моделювання для визначення показника заломлення n , показника поглинання k та оптичної провідності для тонкої плівки графену на міді представлені на рисунках 21-23. Дисперсійні криві для графіту були

взяті з літератури [118] і також представлені на на рисунку. Як видно з рис.23, дисперсійні криві показника заломлення для графіту і графенової плівки є подібними для обох речовин. В той же час коефіцієнти поглинання на рис.22

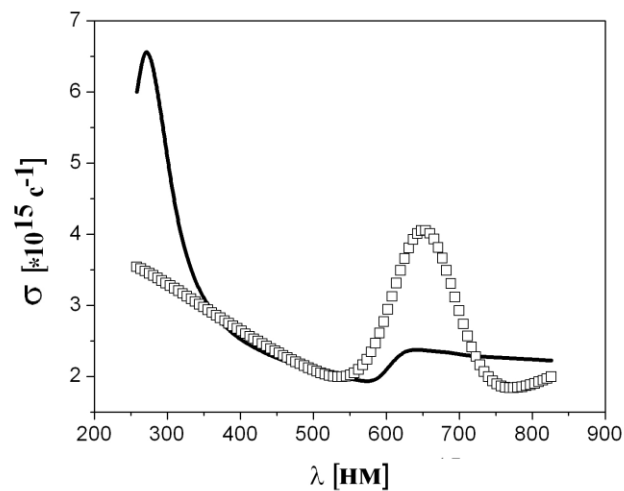


Рис.21 Дисперсійні криві обчисленої оптичної провідності σ для графену на мідній підкладці (\square) і експериментальні дані для графіту (—).

відрізняються. Дисперсійна крива для графіту має малий максимум біля спектральної ділянки 650 нм. Дисперсійна крива для графену має чітко виражену смугу поглинання приблизно в тому самій спектральній області. Оптична провідність визначається як:

$$\sigma(\omega) = nk\omega / \pi \quad (29)$$

де ω частота світлової хвилі. Дисперсійні криві $\sigma(\omega)$ для тонкої плівки графену і для графіту представлені на рис.23. Максимуми в спектральній області 650нм є чітко видимими на обох кривих (більші для графену).

Дисперсійні криві для графену в спектральній області 650нм (рис.21,22) можуть бути інтерпретовані аналогічно результатам з [119,120]. Мідна підкладка не є ідеально гладкою з гранулами на її поверхні з власними частотами квантового обмеження (плазмонними частотами).

Електромагнітні хвилі з частотами близькими до цих резонансних частот продукують електромагнітні коливання, які приводять до загального збільшення локальних значень для електромагнітного поля. Таке зростання поля діє на оптичні характеристики молекул на поверхні. В наших

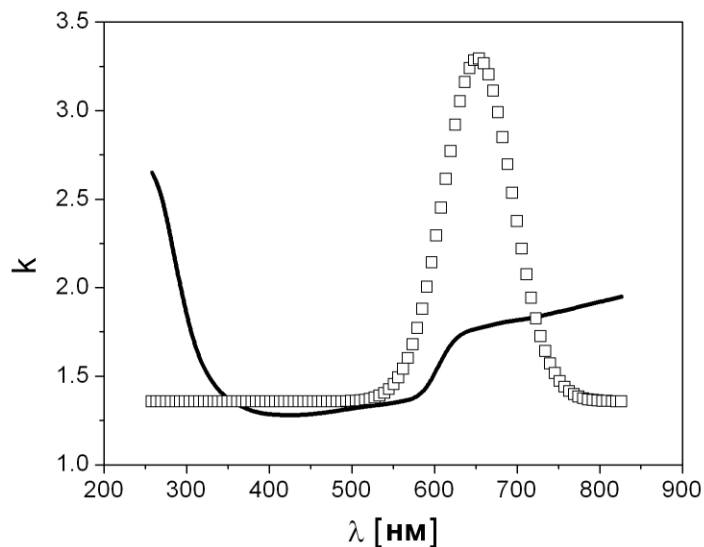


Рис.22 Дисперсійні криві обчисленого показника поглинання k для графену на мідній підкладці (\square) і експериментальні дані для графіту (—).

експериментах це кристали графену на мідній поверхні. Це приводить до оптичних ефектів, що включають раманівське розсіяння, поглинання та нелінійні оптичні ефекти. Високий коефіцієнт поглинання шару графену представлений на рис.21-23. Внаслідок [119,120] коефіцієнт підсилення G вводить як:

$$G = E / E_0 \quad (30)$$

де E - електричне поле поблизу гранул на поверхні, E_0 - амплітуда падаючої електромагнітної хвилі. Відбиті p - та s - компоненти світла включають плазмонні коливання на поверхні підкладки, що приводить до високих коефіцієнтів відбиття R_p та R_s . Це в свою чергу приводить до зростання в показниках поглинання k та в величині оптичної провідності $\sigma(\omega)$. Зростання

оптичних констант може пояснюватися в рамках розповсюдження світла в базовій теорії металів.

У відповідності до роботи [120], де гранули брались у вигляді сфер, коефіцієнт підсилення G залежить від діаметра сфери і має максимальний діаметр в 10 нанометрів для Ag та Au. Були обчислені максимальні значення коефіцієнта підсилення для досліджуваного випадку- коли мідні наногранули є

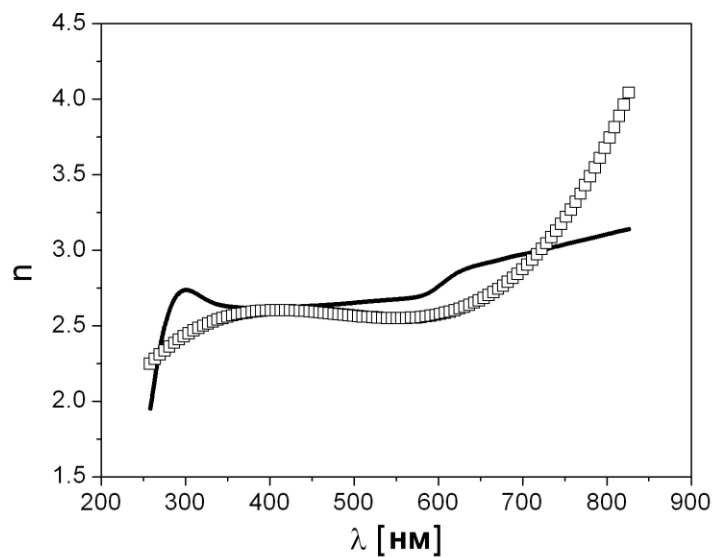


Рис.23 Дисперсійні криві обчисленого показника заломлення n для графену на мідній підкладці (\square) і експериментальні дані для графіту(—).

оточеними молекулами графену. Під час теоретичних обчислень наногранули брались у вигляді сфер з певним діаметром. Скануюча тунельна мікроскопія вказує на усереднений діаметр мідних гранул близько 0.3 нанометрів. Експерименти також вказують на значення відносного заповнення об'єму q близько 0.7. Таким чином, використовуючи результати роботи [120] максимальний коефіцієнт підсилення може бути знайдений, використовуючи вираз:

$$G_{\max} = 3|\varepsilon'(\omega)| / \varepsilon''(\omega) \quad (31)$$

де ε' - дійсна частина комплексної діелектричної проникності а ε'' її уявна частина при частоті світла ω . Внаслідок того, що обчислене значення q

перевищує 0.5 для знаходження діелектричної проникності ми використовували співвідношення Бругемана:

$$(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)/(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3) = (1-q)(\varepsilon_0 - \varepsilon_3)/(\varepsilon_0 + 2\varepsilon_3) \quad (32)$$

де ε_2 є комплексною діелектричною проникністю гетерогенного шару 2 графену і гранул міді (Рис.16), ε_0 та ε_3 є діелектричними провідностями відповідно для графену і міді. Обчислення проводилися для довжини світлової хвилі 653нм бо максимальні значення оптичної провідності і показника поглинання спостерігались в цій спектральній області (Рис.21,22). Значення оптичних констант для шару 2 з рис.16 бралися з таблиць [118], а для шару 3 (мідь) з еліпсометричних вимірювань. Величини в співвідношенні (32) брались $q=0.7$, $\varepsilon'_0=5.3$, $\varepsilon''_0=10.3$, $\varepsilon'_3=-9.5$, $\varepsilon''_3=0.49$. Використовуючи співвідношення (32), було визначено спочатку дійсну і уявну частини діелектричної сталої гетерогенного шару 2 (рис.16), а потім максимальний коефіцієнт підсилення G_{\max} із співвідношення (31), який дорівнював 3.1. Звичайно, треба розуміти, що гранули на поверхні міді не є ідеальними сферами і приведені результати є наближеними. Для знаходження як збільшення електричного поля впливає на оптичну провідність і поглинання в досліджуваному зразку можна взяти класичне співвідношення для оптичної провідності як функції частоти світлової хвилі:

$$\sigma(\omega) = N_0 e^2 f_i \omega^2 \Gamma / m [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2] \quad (33)$$

де N_0 концентрація осциляторів на одиницю об'єму, e заряд електрону, m маса електрону, ω_0 резонансна частота, Γ коефіцієнт світлового тертя а f_i - сила осцилятора яка визначається як

$$f_i = N_i / N_0 \quad (34)$$

де N_i кількість осциляторів які поглинають світло а N_0 загальна кількість осциляторів. Аналізуючи співвідношення (33) можна зробити висновок, що зростання напруженості електричного поля призводить до зменшення коефіцієнта променевого тертя. Менші значення цього коефіцієнта призводять

до більших значень оптичної провідності. В результаті збільшення напруженості електричного поля призводить до більших часів життя на збудженому рівні, оскільки вони зворотно пропорційні цим значенням.

1. Дисперсійні криві показника заломлення для тонкого шару графену на мідній підкладці є подібними для спектральних характеристик графіту.

2. Показник поглинання тонкої плівки графену а також дисперсійні криві оптичної провідності мають сильну смугу поглинання. Смуга розташована поблизу довжини хвилі 650нм, що відповідає незначному максимуму для графіту в тій же спектральній області. Спостерігається значне підсилення полоси поглинання з плівці графену індуковане ближнім полем чи плазмонними коливаннями в наноструктурованих поверхневих шарах міді.

3. Збільшення напруженості поля на границях гранул міді приводить до збільшення часу життя електронів на збудженому рівні графену.

3.6 Оптична анізотропія наноструктурованої поверхні піролітичного графіту

Графіт- одна з можливих кристалічних форм вуглецю. Його sp^2 тетрагональна гібридизація призводить до шарової кристалічної структури графіту, при якій графенові шари зв'язані слабкими Ван-дер-Ваальсівськими зв'язками за рахунок делокалізованих π -орбіталей [121]. Електронні властивості графіту та його оптична провідність були експериментально визначені в [122,123]. Зонна структура графіту теоретично викладена в [124]. Оптична анізотропія графіту розглянута в [125]. Високоорієнтований піролітичний графіт ВОПГ [126] це синтетичний графіт, який характеризується високою ступінню хімічної чистоти та ідеальністю кристалічної ґратки, яка близька до ідеальної. Грані ВОПГ у вигляді кристалічних площин утворюються при механічному відриві поверхневого шару зразка графіту. При цьому у [127] зареєстровані тераси (сходинки) на поверхневих гранях з довжинами порядку одиниць мікрон і перепадом висот в одиниці-десятки нанометрів.

Такого роду тераси можуть бути інтерпретовані як лінійні дефекти, їх структура може мати специфічні особливості і може бути змінена електрохімічним травленням [128,129]. При використанні ВОПГ граней як електродів, наявність терас приводило до зміни кінетики електронних процесів в зразках [130]. Задачею даної роботи є дослідження оптичних властивостей наноструктурованої терасами поверхні ВОПГ.

Для експериментів ми використовували скануючий тунельний мікроскоп на базі нанолaboratorії ІНТЕГРА, що дозволяло нам реєструвати топологію поверхні з просторовою роздільною здатністю, яка досягала 0,5 нм. Гостру голку для СТМ ми виготовляли з дроту діаметром 0,5 мкм, зі сплаву Pt_{0.8}Ir_{0.2},

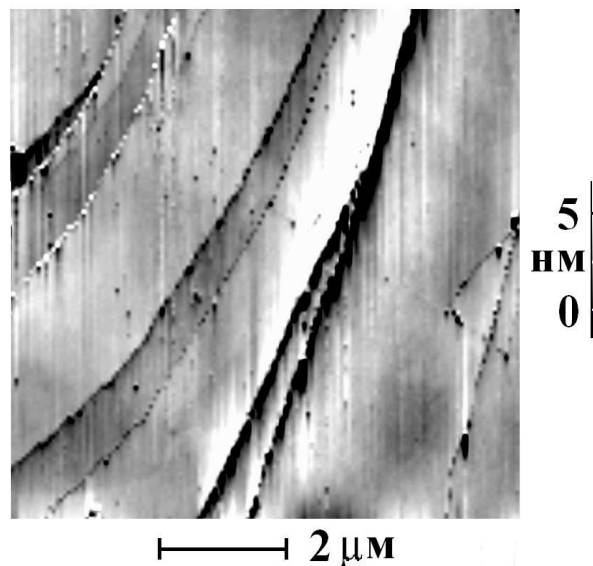


Рис. 24. Скануюча тунельна мікроскопія ВОПГ з терасами. Просторова роздільна здатність 30 нм.

виготовленого шляхом механічного відрізання його кінця.

Результати скануючої тунельної мікроскопії поверхні ВОПГ представлені на рис.24. Ми бачимо сходинки мікронної довжини з перепадом висот не більше 7 нанометрів, з краями різної топологічної орієнтації.

Результати СТМ такої тераси з високою просторовою роздільною здатністю позначені на рис.25 цифрами 1, 2, 3. Зареєстровано три сходинки (одну з висотою порядку 10 нм та дві паралельні їй з висотами в декілька нанометрів)

які розділяють атомні площини граней (на площинах видна структура кристалічної ґратки графіту). Сама сходинка утворилась внаслідок розриву графіту і є фактично лінійним нанооб'єктом на атомній площині графіту. Поперечні розміри такого утворення на два порядки менші від довжин хвиль видимого світла. Тому при відбитті світла від поверхні ВОПГ з сукупністю таких лінійних нанооб'єктів ми маємо знехтувати дифракційними ефектами. В той же час, така поверхня не еквівалентна ідеальній площині, яка береться за основу при виведенні співвідношень Френеля для падаючої плоскої електромагнітної хвилі.

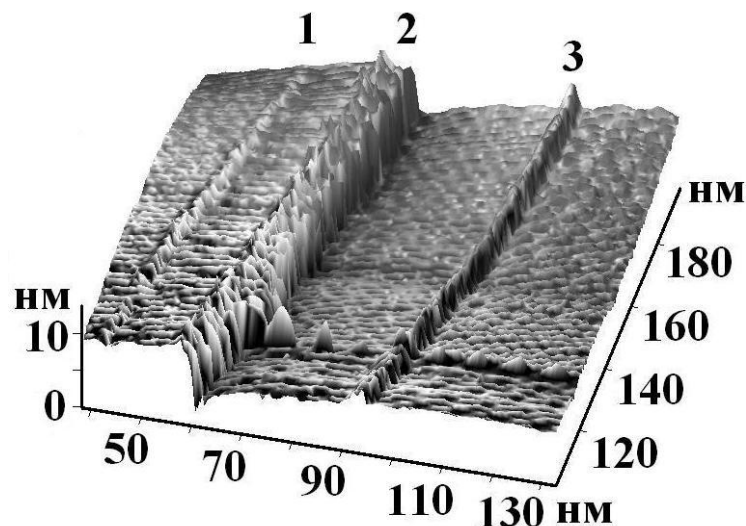


Рис. 25. Скануюча тунельна мікроскопія сходинок на поверхні графіту. Просторова роздільна здатність 0.5нм.

На рис.26 приведені результати чисельних розрахунків сумарних електричних напруженостей (ізолінії) при падінні плоскої електромагнітної хвилі і наведених нею струмів в сходинках з ідеальною провідністю для р- і s-компонент світлової хвилі. Розрахунки проводились за допомогою програмного забезпечення MEER, яке є частиною стандартної операційної системи Debian LINUX. Довжина електромагнітної хвилі бралась в 100 разів більшою від висоти паралелепіпеда, кут падіння становив 30 градусів, напрямок хвильового вектора світла позначений на рисунку стрілками. З

рисунків видно, що розподіли поля для випадків s– та p–поляризацій суттєво різняться.

Теоретично це пояснюється наступним чином. Електричний вектор електромагнітного поля поблизу провідної поверхні індукує локальні поверхневі електричні струми, співнапрямлені з проекцією електричного вектора на цю площину. Поверхневі струми визначають амплітудні та фазові параметри відбитого світла, бо величини струмів входять в граничні умови рівнянь Максвелла. У випадку p–поляризації поверхневі струми на бокових гранях паралелепіпеда мають розповсюджуватись поперек його ребер, що

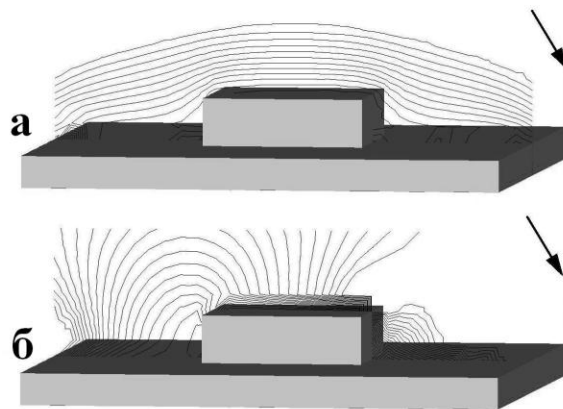


Рис. 26. Розрахунки напруженості електричного поля при падінні плоскої електромагнітної хвилі на ідеально провідну поверхню з паралелепіпедом. а) s–поляризація, б) p–поляризація.

призводить до зменшення величин струмів.

З рисунка 26,б видно, що розподіл напруженості поля суттєво відрізняється біля лівої і правої бокових сторонах паралелепіпеда, тобто при падінні світла на сходинку з двох різних сторін. На рис.26а відмінностей немає бо s–компонента практично не збуджує плазмові коливання. З цього можна зробити два висновки. По-перше, наявність сходинок призводить до оптичної анізотропії. По-друге, азимутальні еліпсометричні залежності мають бути асиметричними у напрямках перпендикулярних напрямкам переважної просторової орієнтації

сходинок. Ефективність такої анізотропії має залежати від концентрації дефектів на одиницю площі.

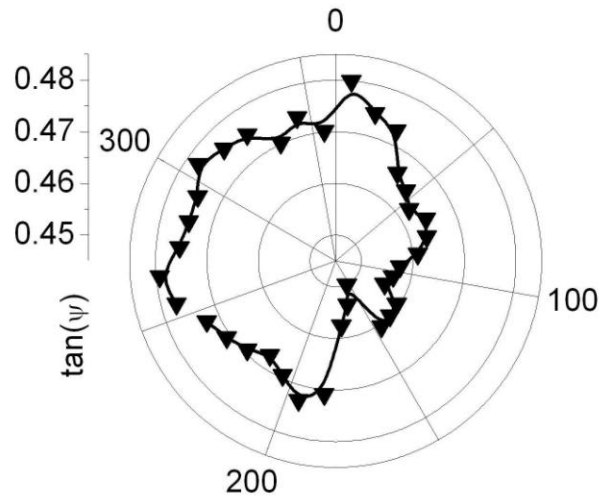


Рис. 27. Азимутальні залежності тангенса азимута відновленої поляризації при довжині хвилі світла 546.1 нм. Кут падіння світла 75° .

Для експериментальної перевірки наших розрахунків та висновків нами були проведені еліпсометричні вимірювання поверхні піролітичного графіту. Зразок ВОПГ площею 1 квадратний сантиметр розколювався шляхом відриву його верхніх шарів за допомогою липкої стрічки. Після цього відразу ж проводились виміри. Таким чином, ми не допускали деградації поверхні графіту внаслідок дії атмосферного кисню.

На рис.27,28 представлені дані еліпсометричних вимірювань- залежностей зсуву фаз та азимута відновленої поляризації в залежності від азимутального кута повороту зразка на предметному столику гоніометра при збереженні кута падіння світла на зразок θ . З цих залежностей на рисунках можна зробити декілька висновків. По-перше, максимуми на залежностях рис.27,28 мають шість рівновіддалених максимумів з кутом 60° між ними. Так, наприклад, для залежності азимута відновленої поляризації координати розташовані в областях кутів 10° , 70° , 130° , 200° , 260° та 320° .

Типовим для ВОПГ є орієнтація кристалічної ґратки [110] при його сколі. При цьому на СТМ сканах графіту ми бачимо впорядкування атомів у

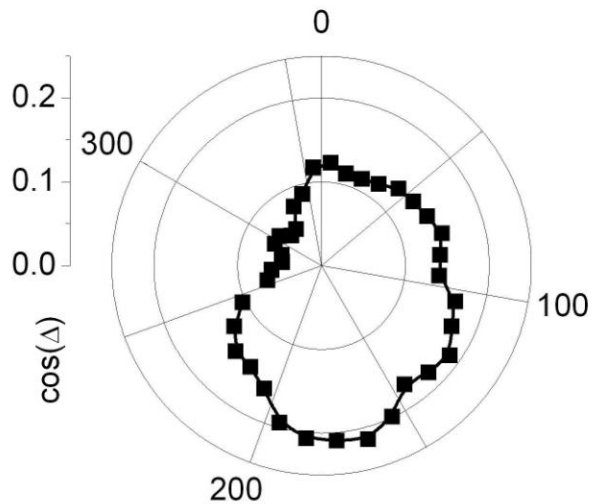


Рис. 28. Азимутальні залежності косинуса зсуву фаз при довжині хвилі світла 546.1 нм. Кут падіння світла 75° .

вершинах шестикутників, напрям сторін яких визначає переважний напрям сколів (напрямок терас) на поверхні графіту. Тобто, шість максимумів на

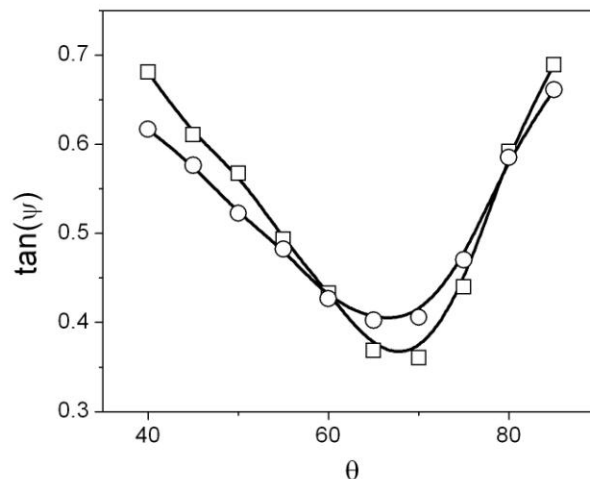


Рис. 29. Кутові залежності тангенса азимута відновленої поляризації при довжині хвилі світла 546.1 нм для азимутальних кутів 340° (○) і 60° (□).

азимутальних залежностях еліпсометричних параметрів рис. 27, 28 є наслідком $P63mc$ гексагональної просторової групи симетрії кристалічної ґратки графіту.

Також, залежності рис.27,26 є асиметричними відносно осі з напрямком вздовж кутів 40° , 230° . На рис.29 зображені залежності азимута відновленої поляризації в залежності від кута падіння світла θ виміряні при азимутальних кутах 160° та 340° . З кутових залежностей видно, що головні кути для двох кривих різняться на декілька градусів.

Наноструктурована плоска поверхня графіту з великою поверхневою концентрацією наноструктур має оптичні властивості, відмінні від властивостей ідеальної площини. ВОПГ демонструє анізотропію еліпсометричних параметрів. Кутові азимутальні залежності азимута відновленої поляризації та зсуву фаз мають чітку прив'язку до орієнтації кристалічної ґратки графіту, тому що орієнтація терас на поверхні графіту визначається напрямком виходу атомних площин кристалічної ґратки на поверхню.

Даний результат демонструє можливість існування оптичної анізотропії в провідниках наведеної поверхневими лінійчатими наноструктурами.

РОЗДІЛ 4.

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПОВЕРХОНЬ КРЕМНІЮ, ХРОМУ ТА ОКСИДІВ НА ПОВЕРХНІ МІДІ

4.1 Вплив шорсткості поверхні і шару оксиду на оптичні константи кремнію виміряні за еліпсометричною методикою

Експериментальні еліпсометричні методики найбільш широко використовуються для визначення оптичних констант таких як показники заломлення і поглинання для металів і напівпровідників в сильній смузі поглинання [131,132]. Також відомо, що співвідношення, які використовуються для подальшої теоретичної обробки одержаних експериментальних даних виведені в припущенні ідеальної площини зразка. В той же час поліровані поверхні зразків є шорсткими і містять також перехідний шар оксиду та інших молекул [133]. Цей момент по новому ставить проблему еліпсометричних вимірів і визначення оптичних констант. Задача одночасного врахування шорсткості поверхні і наявності інтерфейсного оксидного шару є комплексною за своєю суттю.

Більшість досліджень в цій області враховує або наявність оксидного шару [134-137] або наявність шорсткості [138-142]. В той же час задачею в даній частині досліджень стало одночасне визначення впливу інтерфейсного шару і шорсткості на оптичні константи кремнію з використанням еліпсометричних методик.

Під час проведення експериментів ми використовували кремнієву пластину з провідністю n-типу з домішками атомів фосфору. Орієнтація кристалічної ґратки становила [111] а сама пластина була аналогічна до пластин, які використовуються в сонячних батареях. Пластина була протравлена за допомогою хімічних реагентів- суміші HNO_3 -HF, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; HNO_3 та HF для того, щоб зменшити величини нерівностей зразка. Подібні хімічні реагенти зазвичай використовуються при хімічній поліровці кремнієвих пластин, хоча у нашому випадку мова йде саме про зменшення величин шорсткості зразка.

Дослідження поверхні зразка проводилась за допомогою атомно силового мікроскопу ІНТЕГРА НТ-МДТ який дозволяє проводити виміри як в режимі

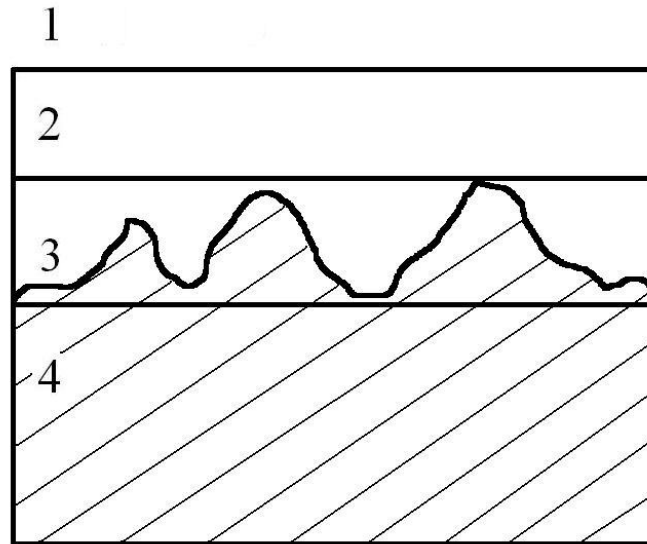


Рис.30 Повітря (1) і шар оксиду (2), інтерфейсний шар шорсткості (3) на поверхні зразка (4).

атомної силової мікроскопії і скануючої тунельної мікроскопії. Еліпсометричні експерименти проводились з використанням методики Бітті [143]. Азимут відновленої поляризації ψ та зсув фаз Δ вимірювались для різних кутів падіння при двох довжинах хвиль 546.1нм та 296.7нм. Довжини хвиль були вибрані з області сильних міжзонних переходів для кремнію.

Еліпсометричні вимірювання є найбільш ефективними саме в цих спектральних областях. Базуючись на отриманих даних для оптичних констант зразка були враховані показники заломлення n та поглинання k . Для обчислень використовувались відомі співвідношення [143].

Розповсюдження електромагнітних хвиль в тонких плівках (рис.31) на плоскій підкладці вперше було теоретично досліджено в [143]. Кожний шар при такому підході представляється матрицею

$$M_i = \begin{bmatrix} \cos(\varphi_i) & i/\eta_i \sin(\varphi_i) \\ i\eta_i \sin(\varphi_i) & \cos(\varphi_i) \end{bmatrix} \quad (35)$$

де $\eta_i = \begin{cases} n_i \cos(\theta_i) \\ n_i / \cos(\theta_i) \end{cases}$ (зверху для s поляризації, знизу для p поляризації), а набіг фази в шарі визначається за співвідношенням $\varphi_i = \frac{2\pi}{\lambda} n_i d_i \cos(\theta_i)$ (λ - довжина хвилі, n_i - показник заломлення в i -му шарі товщиною d_i). Матриця, яка описує багат шарову систему визначається за співвідношенням:

$$M = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} = \prod_{i=q}^1 M_i \quad (36)$$

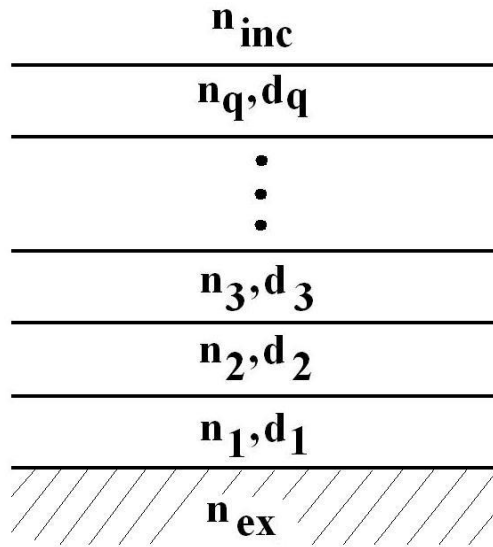


Рис.31 Багат шарова система тонких плівок.

де q це число шарів. Амплітудні коефіцієнти відбиття та пропускання багат шарової системи знаходяться за співвідношеннями

$$r = \frac{\eta_{inc} m_{11} - \eta_{ex} m_{22} + \eta_{inc} \eta_{ex} m_{12} - m_{21}}{\eta_{inc} m_{11} + \eta_{ex} m_{22} + \eta_{inc} \eta_{ex} m_{12} + m_{21}} \quad (37)$$

$$t = \frac{2\eta_{inc}}{\eta_{inc} m_{11} + \eta_{ex} m_{22} + \eta_{inc} \eta_{ex} m_{12} + m_{21}}$$

де нижні індекси inc та ex позначають відповідно напівпростір з якого

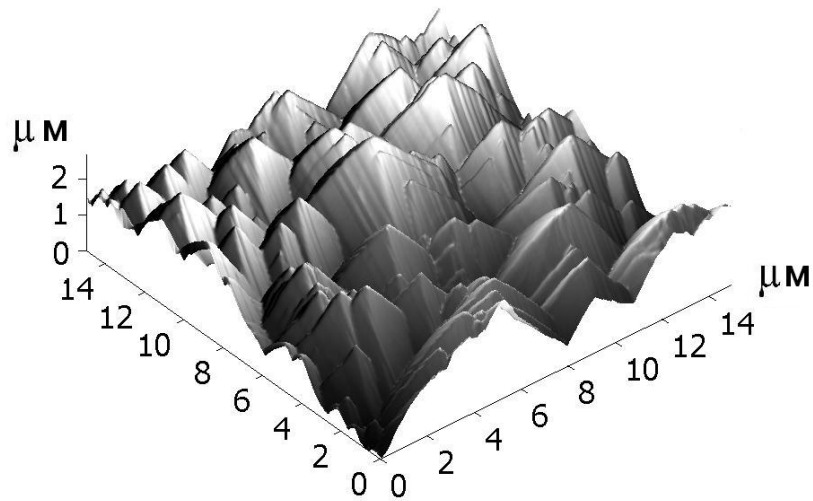


Рис.32 Атомно силова мікроскопія кремнієвого зразка перед травленням.

розповсюджується електромагнітна хвиля і напівпростір куди хвиля проходить після інтерференції в багатошаровій системі. Енергетичні коефіцієнти відбиття і пропускання визначаються за співвідношеннями

$$R = rr^* = |r|^2 \quad (38)$$

$$T = \frac{\operatorname{Re} N_{ex} tt^*}{\operatorname{Re} N_{inc}} = \frac{\operatorname{Re} N_{ex}}{\operatorname{Re} N_{inc}} |t|^2$$

Зсуви фаз при відбиванні і проходженні світла визначаються фазами амплітудних коефіцієнтів відбивання і пропускання. Співвідношення для еліпсометричних параметрів азимуту відновленої поляризації та зсуву фаз таким чином можуть бути записані:

$$\psi = \arctan \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (39)$$

$$\Delta = \arg(-r_p) - \arg(-r_s)$$

Для визначення впливу шорсткості і наявності оксидного шару на кінцеві результати зразок моделювався як такий, що має два шари на поверхні (рис. 30).

Пучок світла рухається з повітря $n=1$ а потім через шар оксиду та та шар шорсткості і досягає кремнієвої пластинки. Багатохвильова інтерференція

виникає в двох обмежених площинами шарах і тому може бути описана формулою Ейрі [144]. Шар 3 є структурованим з нерегулярностями на поверхні кремнію (заштрихований на рис.30) і має заповнені нерівності матеріалом з верхнього шару 2. Шар 3 екстраполюється в моделі як однорідно заповнений речовиною шар з паралельними межами і з показником заломлення n_3 . Товщини шарів і їх показники заломлення обчислювались з вимірних залежностей $\tan(\psi)$ і $\cos(\Delta)$ від кута падіння f використовуючи співвідношення (35-39). Для шару 3 ми отримуємо ефективний показник заломлення. Всі величини для показників заломлення є комплексними $n+ik$

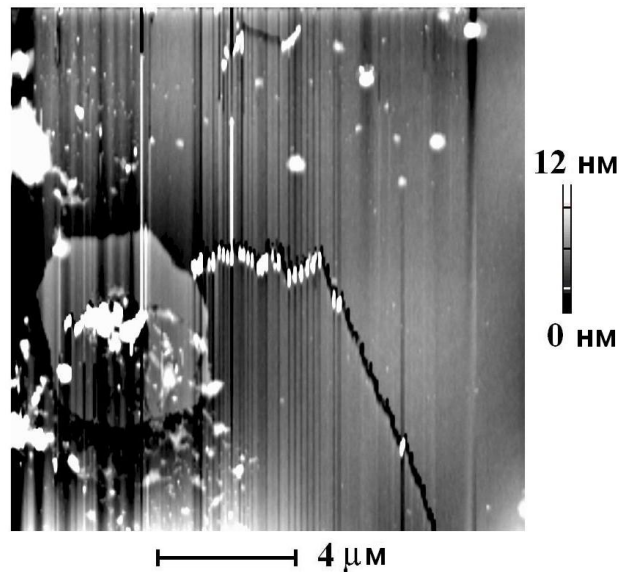


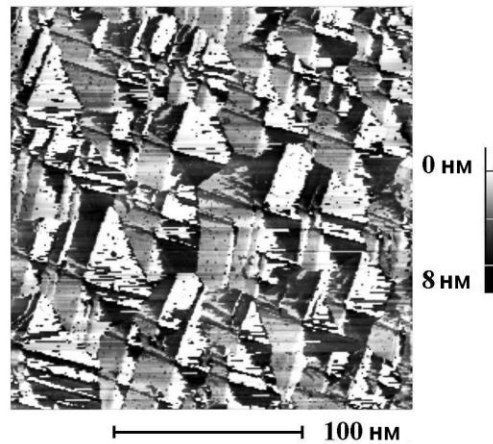
Рис.33 Атомно силова мікроскопія зразка після травлення.

$$R_{s,i} = \frac{r_{s,i} - R_{s,i+1} e^{2\delta}}{1 + R_{s,i} R_{s,i+1} e^{2\delta}} \quad (40)$$

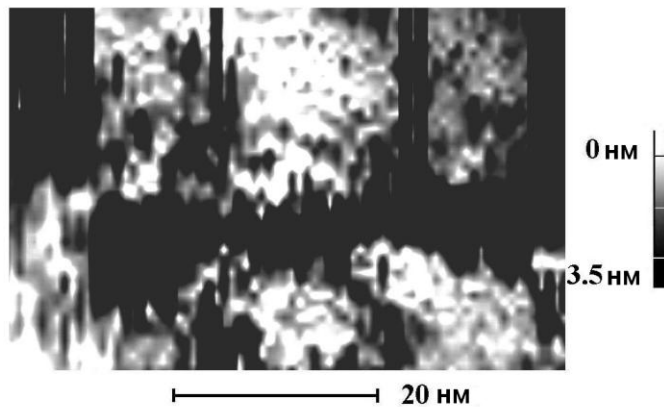
тут i -індекси позначають номер шару (відбиття між i та $i+1$ шарами) $r_{s,i}$, в співвідношенні (40)- амплітудний Френелівський коефіцієнт відбиття для межі поділу між i та $i+1$ шарами:


(41)

n_i та f_i – відповідно є комплексним показником заломлення та кутом падіння світла. g_i – i фазова товщина шару, яка береться як $\frac{2\pi}{\lambda} n_i d_i$, де d_i – i товщиною шару і λ – довжина хвилі. R_{s,p_i} – амплітудний коефіцієнт відбиття попереднього шару, обчислений аналогічно за допомогою



а)



б)

Рис.34 Скануюча тунельна мікроскопія зразка після травлення. Просторова роздільна здатність рис.32,б в співвідношення (40). Решту параметрів можна обчислити зі співвідношення

$$\frac{R_{s,p_i}}{R_{s,p_{i-1}}} = \dots \quad (42)$$

перевіряючи чи співпадають експериментальні та обчислені дані.

4.2 Вивчення просторової структури nanoострівців на поверхні кремнію

Поверхня кремнієвої пластини спочатку вивчалася за допомогою методики атомно силової мікроскопії. Результати експериментів представлені на рис.32. Як ми можемо побачити, поверхня зразка покрита нерегулярними по розміру пірамідальними утвореннями висотою порядку одного мікрону. Грані пірамід не є паралельні до площини поверхні зразка тому ми не в змозі проводити еліпсометричні вимірювання такого типу поверхні.

Тому поверхня зразка була протравлена що привело до значного зменшення нерівностей. Профіль поверхні після травлення представлений на рис.33,34. Поверхня зразка досліджувалась атомно силовою мікроскопією (рис.33) та скануючою тунельною мікроскопією (рис.34). На рис.33 видно дві суттєві особливості досліджуваної поверхні. По перше, пірамідальна структура з рис. 32 відсутня в результаті процесу травлення. Поверхня зразка значною мірою плоска з окремими залишками (частинками) після хімічної реакції на поверхні. Вертикальні лінії на рисунку є “тіньовими” артефактами вимірів- результатом математичної процедури обробки результатів програмного забезпечення мікроскопу. Такі артефакти виникають при скануванні поверхонь з різкими перепадами профілю.

По-друге, ми можемо бачити прямі лінії довжиною в декілька мікрон або як края плоскої структури (ліва сторона рисунку) або у вигляді темної прямої лінії (права сторона рисунку). Структури на поверхні можуть відобразити особливості кристалічної ґратки на поверхні, які досліджувались більш детально використовуючи скануючу тунельну мікроскопію високої просторової роздільної здатності (рис.34).

Профіль поверхні з рис.34 покритий nanoострівцями висотою порядку 10 нанометрів, що дає можливим проводити еліпсометричні вимірювання. Бокові сторони nanoострівців формують упорядковані прямі лінії. Результати еліпсометричних вимірювань- залежності $\tan(\psi)$ and $\cos(\Delta)$ як функції кута

$$nk = ab$$

$n_4=1.61$ та $k_4=0.331$ при довжині хвилі світла 546.1 нм. Ці чисельні значення

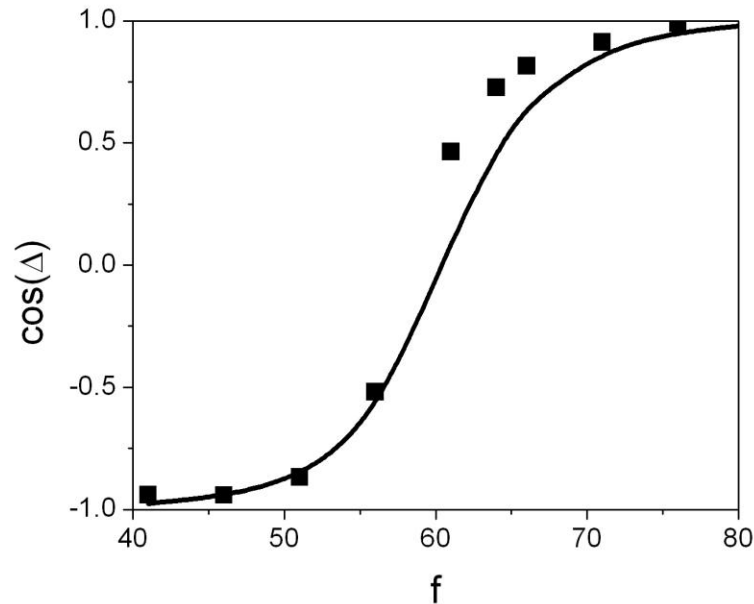


Рис.36 Еліпсометричні дані $\cos(\Delta)$ як функція кута падіння f . Зразок після травлення при довжині хвилі 546.1 нм. Квадрати- експериментальні дані, відрізняються від літературних даних [145]. Найбільш суттєва різниця між нашими теоретичними розрахунками і даними [145] мають місце для довжини хвилі 296.7 нм. Точні значення взяті з [145] є $n_4=4.94$, $k_4=4.48$ і вони явно відрізняються від розрахунків з використанням співвідношення (43) (значення $n_4=1.38$, $k_4=0.344$). Це може бути пояснено беручи до уваги коротшу довжину хвилі відбитого світла з порівняно великими коефіцієнтами поглинання. Обчислення з використанням співвідношень (40-42) і рис.35-38 привели до наступних результатів:

$\lambda = 546.1$ нм; $n_2=2.8$; $k_2=0.3$; $n_3=3.8$; $k_3=0.1$; $d_2=50$ нм; $d_3=4.5$ нм; $n_4=4.97$; $k_4=0.044$; $\lambda=296.7$ нм; $n_2=2$; $k_2=0.384$; $n_3=4.7$; $k_3=1.2$; $d_2=50$ нм; $d_3=4.5$ нм; $n_4=4.94$; $k_4=4.48$;

Аналізуючи представлені результати можна зробити наступні висновки:

1. Отримані оптичні константи для кремнієвої підкладки є аналогічні даним з [145].

2. Товщина верхнього шару 2, який складається з оксидів і хімічних сполук після процесу травлення підкладки і величина шорухватості поаерхні є однаковою для обох довжин хвиль.
3. Товщина шару 3 відповідає даним рис.34. Товщина не перевищує величини 10 нм.
4. Оптичні константи шару 4, який повязаний з шорсткістю відрізняються від

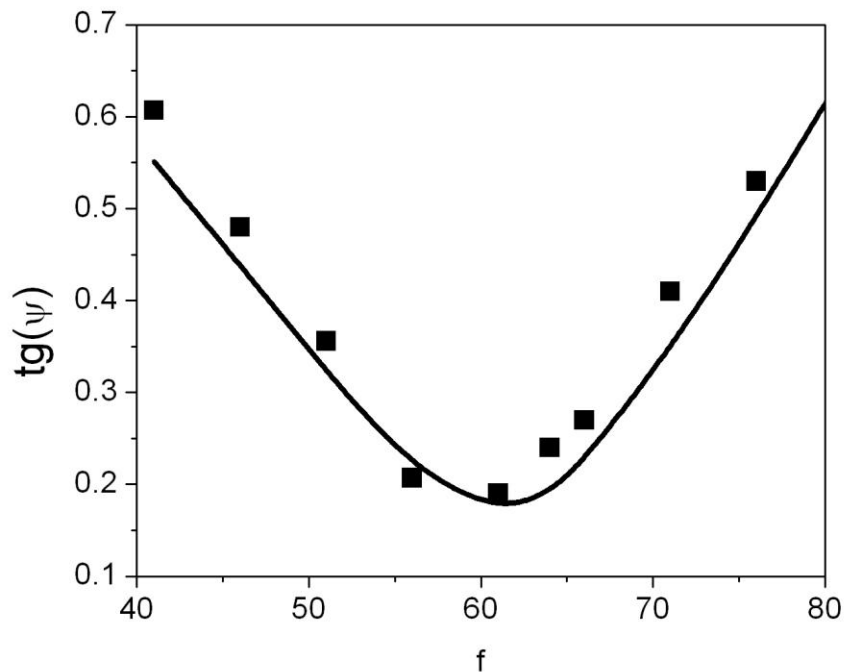


Рис.37 Еліпсометричні дані $\tan(\psi)$ як функція кута падіння f . Зразок після травлення при довжині хвилі 296.7 нм. Квадрати- експериментальні дані, лінія- результати обчислень.

оптичних констант нижнього шару які в свою чергу слабо відрізняються від значень для чистого кремнію. Останній факт добре пояснюється наявністю частинок кремнію в шарі 3 (рис.29).

Зазначене в п.4 дозволяє нам використати модель Максвела-Гарнета [146] для визначення питомого вмісту кремнієвих частинок в шарі 3, використовуючи співвідношення:

~~$$n_{\text{eff}}^2 = n_1^2 + \frac{f}{1-f} (n_2^2 - n_1^2)$$~~

(44)

де $q = V_{Si}/V$, V_{Si} - Si об'єм в 3 шарі; V - об'єм 3 шару, $\varepsilon = n^2$ - для всіх шарів.

Обчислення приводять до наступних результатів: $q = 0.687$ для $\lambda = 296.7$ nm

$q = 0.527$ для $\lambda = 546.1$ nm

Величини q відрізняються для різних довжин хвиль як результат

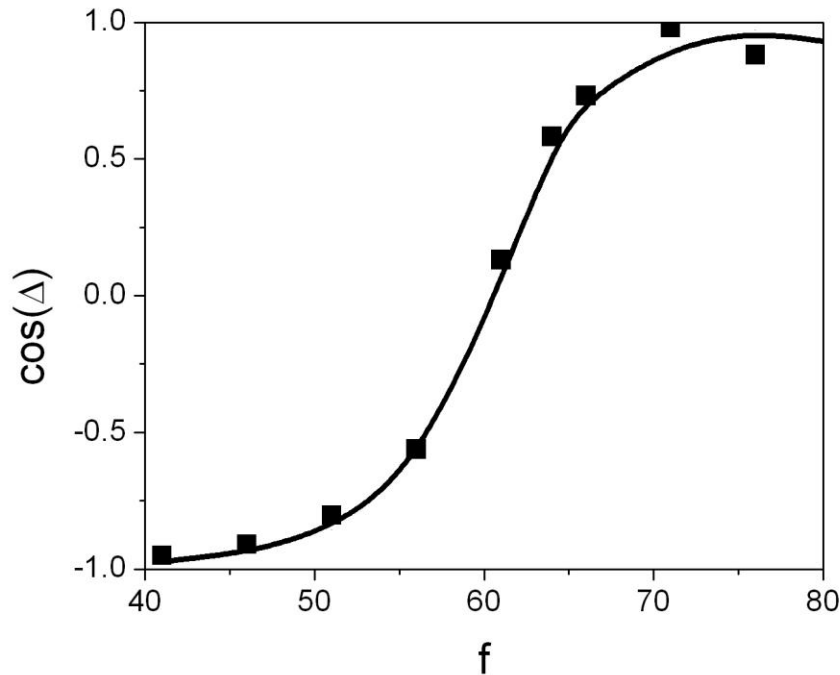


Рис.38 Еліпсометричні дані $\cos(\Delta)$ як функція кута падіння f . Зразок після травлення при довжині хвилі 296.7 нм. Квадрати-експериментальні дані, лінія- результати обчислень.

пірамідальної форми частинок в товщинах шарів замість сферичної форми як це вимагається умовами моделі Максвелла-Гарнета. Співвідношення Бругемана було використане для подальшого аналізу отриманих даних внаслідок того, що q перевищує 0.5 [146].

$$q = 1 - (\varepsilon_3 - \varepsilon_4)(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_4) / (\varepsilon_2 - \varepsilon_4)(\varepsilon_3 + 2\varepsilon_4) \quad (45)$$

Результати обчислень з використанням співвідношення (45) є такими- $q = 0.583$ для $\lambda = 296.7$ нм і $q = 0.46$ для $\lambda = 546.1$ нм. Порівняння між обчисленнями з використанням співвідношень (44) і (45) призводять до менших значень при наближенні Бругемана. Пояснення є аналогічним вищенаведеному і базується на несферичній формі частинок.

1. Наші дослідження вказують, що обчислення на основі даних еліпсометрії без врахування інтерфейсних шарів на протравленому кристалі кремнію приводять до відмінних значень оптичних констант для кристалічного кремнію
2. Експериментальні дані добре узгоджуються з літературними даними при використанні формули Ейрі для моделі двох шарів на поверхні кремнію один з яких відповідає за шар продуктів хімічних реакцій на поверхні, а інший за шорсткість.
3. Товщина нижнього шару обчислена з використанням еліпсометричних даних, яка характеризує шорухуватість зразка рівна 4.5 нм співпадає з даними вимірювань за допомогою скануючої тунельної мікроскопії.
4. Використовуючи моделі Максвелла-Гарнета і Бругемана було обчислено питомий вміст кремнієвих частинок в шарі який характеризує шорсткість.

4.3 Магнітне нановпорядкування в полікристалічному і монокристалічному хрому

Магнітні властивості хрому в макроскопічному та мікроскопічному діапазонах в більшості випадків є пов'язаними з антиферомагнетизмом. Відомо, що наукові дослідження хрому в більшості випадків проводяться саме в плані його магнітних властивостей. Хром це єдиний хімічний елемент, який має антиферомагнітні властивості при кімнатній температурі. У випадку хрому, його магнітні властивості є результатом спінових хвиль які і визначають специфічну природу магнетизму цього *3d* металу. Детальний розгляд сьогоденного стану вивчення магнітних властивостей хрому можна знайти в [147, 148]. Одним з найбільш цікавих напрямків розвитку сучасної фізики твердого тіла є вивчення магнітних властивостей речовини на нанорозмірному рівні.

Прогрес останніх років в розвитку експериментальних методик, які дозволяють отримувати експериментальні дані на нанорозмірному рівні, також дає можливість досліджувати магнітні нанорозмірні властивості речовини.

Так наприклад, антиферомагнетизм може бути пояснений в термінах неоднорідної локалізації- тобто різними радіусами електронів і дірок в валентній зоні та зоні провідності [149]. Теорія флуктуації спіну дозволяє характеризувати динамічні магнітні сприйнятливості антиферомагнетиків [150], зміна Cr нанокристалів внаслідок флуктуацій мікронапружень і їх кореляції з розмірами кристалів були визначені в [151]. Понижений рівень магнетизації неколінеарних основних магнітних станів в невеликих кластерах хрому вивчались в [152]. Магнітносилова мікроскопія (МСМ) та скануюча тунельна мікроскопія (СТМ) являються базовими методиками вивчення поверхневий наномагнетизм хрому.

Ці методики дозволяють вивчати процеси утворення, зростання, товщини та структуру тонких плівок оксидів на поверхні хрому [157] та знаходити добавки С, N та О на поврхні Cr(100) монокристалу [154]. Кисень у вигляді атомів точкових дефектів у кристалічній ґратці хрому наводить феромагнітне

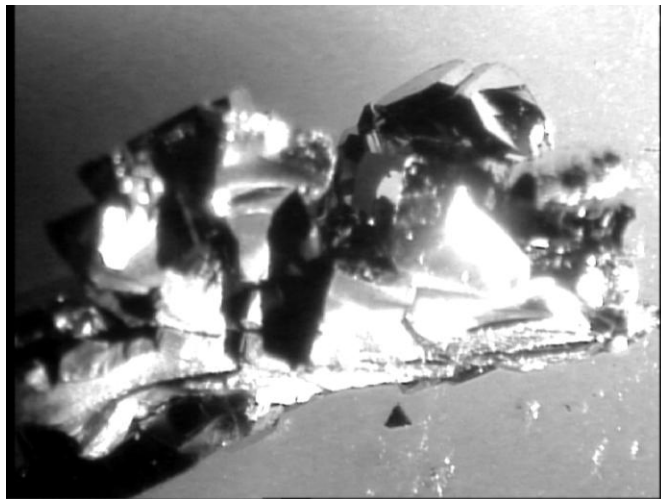


Рис.39 Фотографія монокристалу хрому.

Вертикальний розмір 5мм.

впорядкування та не призводить до змін магнітних властивостей хрому при поглинанні поверхнею.

Ніяких проявів феромагнетизму на поверхні вільної від атомів кисню також не було знайдено [155]. Наномагнетизм поверхні може бути об'єктом практичного інтересу внаслідок можливого застосування в магнітних сенсорах,

спіновій електроніці і для магнітного запису. Задача, яка ставилась на даному етапі досліджень полягала в дослідженні поверхні хрому на нанорозмірному рівні за допомогою методик АСМ та СТМ.

При виконанні експериментів досліджувались зразки монокристалічного та полікристалічного хрому. Монокристал хрому вирощувався (див. фото на рис.39) з використанням методики Чохральського. Малий розмір кристалу хрому та його нерегулярна геометрична форма створювали певні труднощі при використанні методик атомно силової мікроскопії та спектральної еліпсометрії. На рис.39 видно, що кристал має ідеально плоскі грані, хоча малий розмір

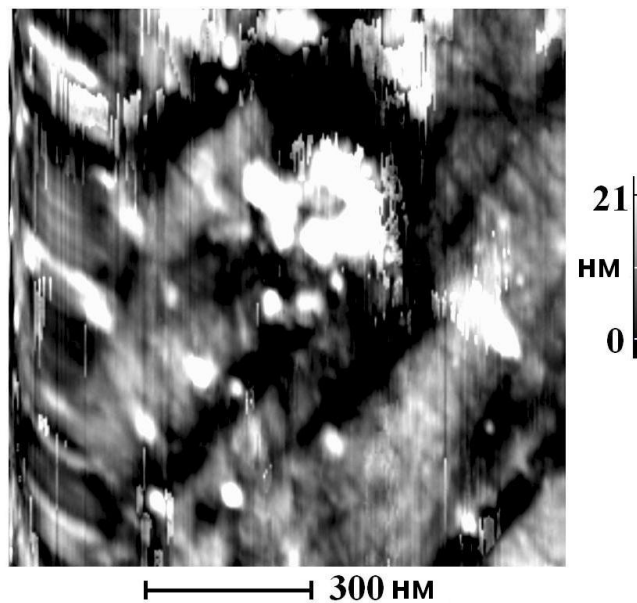


Рис.40 АСМ скан полірованої поверхні полікристалічного хрому.

кристала утруднював процес його кріплення на робочому столику і при точному просторовому позиціонуванню площин граней.

Так як атомно силова мікроскопія являється перевіреною методикою для вивчення профілю поверхні зразка, спочатку ми сканували поверхню

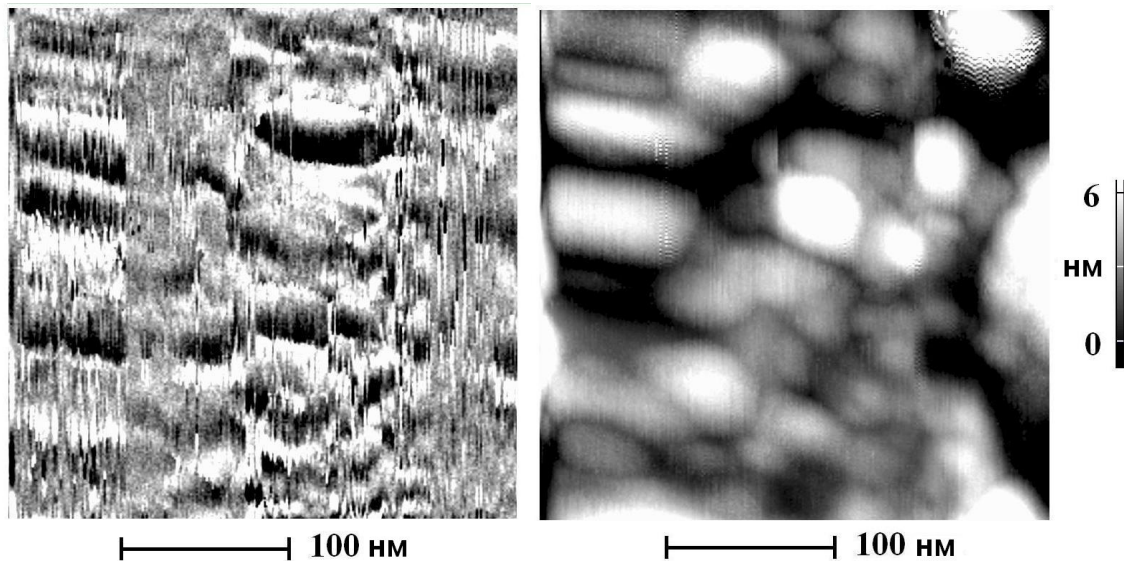


Рис.41 MFM результати вимірювань полікристалу хрому: розподіл магнітних сил (зліва), АСМ скан поверхні (справа).

полікристалічного хрому (рис.40) за допомогою саме цієї методики. При експериментах ми використовували мікроскоп ІНТЕГРА НТ-МДТ, що дозволяв нам проводити вимірювання в режимах АСМ, СТМ. Скануюча тунельна мікроскопія використовувалась для вивчення поверхні з високою просторовою роздільною здатністю. Атомно-силова мікроскопія проводилась як в контактному, так і в безконтактному режимах. Просторова роздільна здатність цих вимірів визначалась кривизною вістря голки кантилівера і досягала 40 нанометрів в горизонтальному напрямку. Просторова роздільна здатність СТМ досягала 1 нанометр.

На рис.40 представлений скан полірованої поверхні зразка з шорсткістю порядку 10 нанометрів. Наявність вертикальних ліній на досліджуваній поверхні є типовим, оскільки на поверхні присутні частинки відколотого при механічному поліруванні матеріалу зразка.

Для детального вивчення магнітних властивостей хрому ми використовували магнітно силова мікроскопію. Такого роду вимірювання містили два проходи.

При першому проході система визначала профіль поверхні (рис.41, справа). При другому проході голка покрита феромагнітним матеріалом (кобальтом) рухалась на постійній відстані від поверхні зразка (у нашому випадку 50 нанометрів, що значно перевищує величини шоруховатості зразка), тобто фактично проходила профіль зразка з вертикальним зсувом. Даний підхід дозволяв нам вимірювати просторовий розподіл магнітних сил виключаючи короткодійчі ван-дер-ваальсівські сили, які в даному випадку є систематичною похибкою.

Магнітні сили виникають між кінцем голки, покритим феромагнетиком і підкладкою. На рис.41 можна бачити просторовий розподіл магнітної сили, яка не є постійною величиною (рис.41 зліва), що є вказівкою на неоднорідність

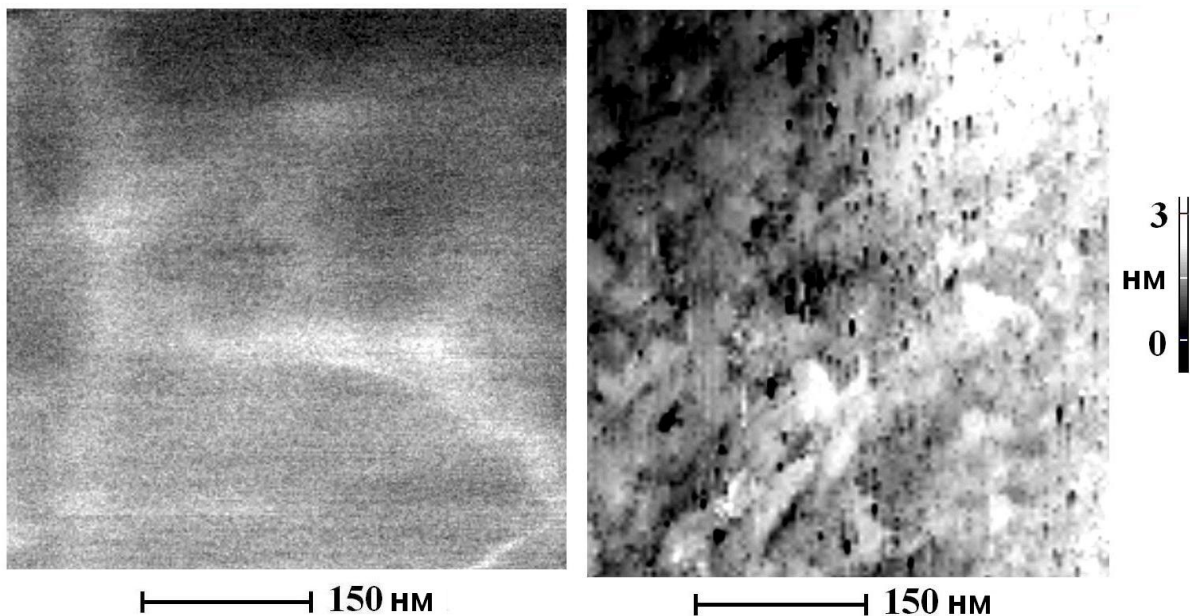


Рис.42 МСМ результати вимірювань монокристалу хрому: розподіл магнітних сил (ліворуч), СТМ скан поверхні (праворуч), просторова роздільна здатність 1нм.

магнітної наноструктури поверхні хрому. Профілі, зображені на рис.41 ліворуч та справа не співпадають, що чітко вказує на магнітну наноструктуру поверхні досліджуваного зразка.

Результати магнітно-силової мікроскопії поверхні монокристалічного хрому представлені на рис.42. В порівнянні з даними на рис.41 профіль є ідеальною площиною в межах експериментальної похибки. Виміри атомно-силової мікроскопії (перший прохід магнітно-силової мікроскопії) для даного зразка можуть бути недостовірними, оскільки ми маємо поверхню практично у вигляді кристалічної площини а радіус голки кантилівера має величину у 30 нм, що набагато перевищує величини шорсткості.

Внаслідок цих додаткових труднощів, ми провели виміри скануючої тунельної мікроскопії високої просторової роздільної здатності з результатами представленими на правій частині рис.42. Розміри нерегулярних утворень на поверхні монокристалу хрому не перевищували величин в декілька нанометрів. Наявність магнітного наноструктурування в полікристалічному хромі може бути пояснене, як вплив поверхневої структури і нерегулярностей між окремими монокристалами полікристалічної підкладки. Таким чином результати рис.41 для полікристалічного хрому пояснюються наявністю порушення магнітного впорядкування в нанорозмірному масштабі на його поверхні.

4.4 Визначення розподілу густини електронних станів та оптичних дисперсійних кривих оптичної провідності хрому з різним типом впорядкування кристалічної ґратки та спінової структури

Як відомо з теоретичних передбачень [156], (001) поверхня хрому може мати три типи впорядкування спінів- феромагнетичне, “внутрішньоповерхнєве” $c(2 \times 2)$ антиферомагнетичне і топологічно антиферомагнетичне між феромагнітними терасами розділеними сходишками. Так було виявлено багатоспіновий поверхневий стан з енергією звязку в 1eV в точці Γ^- і феромагнітна Cr(001) поверхня з відповідним магнітним моментом в $2.49\mu\text{B}$ [157]. Також спостерігався поверхневий фазовий перехід на Cr(100) при температурі переходу $780 \pm 50 \text{ K}$ [158]. Можливе пояснення результатів наших

МСМ, СТМ експериментальних даних полягає в нанотопології спінів на поверхні хрому.

Дефекти кристалічної структури не повинні були впливати на поверхневі наноманітні флуктуації при наших вимірах. У випадку точкових дефектів (міжвузлові атоми або атоми заміщення) вони б не реєструвалися при наших вимірах внаслідок меншої (в порівнянні з атомною) просторової роздільної здатності вимірів (40 нм для АСМ і 2 нм для СТМ).

Кластери дефектів в хромі формували б домени на поверхні з чіткими

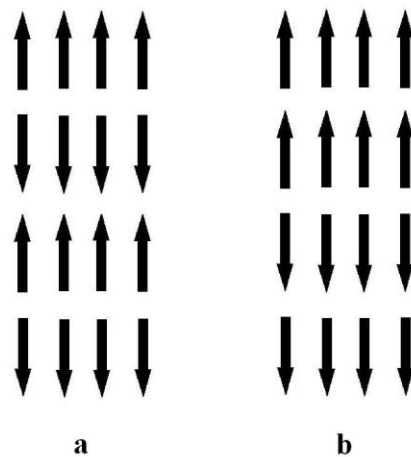


Рис.43 Два впорядкування спінів, які використовувались при квантовомеханічних обчисленнях.

краями [159] і, як наслідок, призвели б до зміни дисперсійних кривих оптичної провідності виміряних раніше [160]. Ми провели чисельні розрахунки надкомірки хрому з використанням методу функціоналу густини для моделювання процесів магнітного наноструктурування в полікристалічному хромі. Для знаходження наближеного розв'язку рівняння Шредінгера проблема зводиться до більш простого випадку використовуючи змінну $n(r)$. Метод функціоналу густини може розглядатися з формальної точки зору як розвиток теорії Томаса Фермі [161, 162] і рівнянь Хартрі [163]. Рівняння методу базуються на розвитку теореми Хохенберга-Кона [164] та системи Кон-Шама

[165]. Відповідні співвідношення Кон-Шама для ефективної хвильової функції $\Phi_i(r)$ однієї частинки можуть бути записані у формі:

$$\begin{aligned} &[-(\hbar^2/2m)\Delta + V_{eff}(r)]\Phi_i(r) = E_i\Phi_i(r) \\ &V_{eff}(r) = V(r) + \int \frac{e^2 n(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \\ &n(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2 \end{aligned} \quad (46)$$

де локальний обмінно-кореляційний потенціал $V_{xc}(r)$ є частковою похідною обмінно кореляційного функціоналу $E_{xc}(n(r))$ по відношенню до густини заряду $n(r)$ для основного стану $n_0(r)$. Перший доданок в першому рівнянні (46) відповідає кінетичній енергії невзаємодіючих електронів а другий доданок у другому рівнянні (46) є просто вкладом енергії $V_H(r)$ з методу Хартрі в енергію взаємодії. Для проведення чисельних розрахунків неколінеарного методу функціоналу густини (враховуючи спін електрона) ми включаємо доданок в гамільтоніан в (46) $\pm \mu_B B_{xc,y}(r)$ ($B_{xc,y}(r)$ магнітне поле, μ_B магнетон Бора) для хвильових функцій $\Phi_i(r, \uparrow)$ і $\Phi_i(r, \downarrow)$ (для електронів зі спінами ввєрх і вниз відносно осі Y) [166].

Неоднорідності в кристалічній ґратці кристалу хрому (наприклад, тераси зі сходишками на поверхні) і як наслідок неоднорідності впорядкування орієнтацій спінів можуть моделюватися двома типами впорядкування орієнтації спінів показаними на рис.43. Для визначення впливу двох типів орієнтацій на електронну густину хрому і енергетичні параметри ми використовували програмне забезпечення ABINIT в операційній системі LINUX для проведення квантовомеханічних обчислень. На рис.44 представлені типові розподіли електронної густини для вибраної надкомірки хрому. Обчислення вказують, що різниця в просторових розподілах електронних густин рис.44 різних спінових орієнтацій з рис.43 є несуттєвими.

Розподіли густин електронних станів для двох типів спінового впорядкування з рис.45 демонструє суттєву різницю в двох кривих. Практично це означає, що неплоский профіль поверхні, що приводить до несиметричних

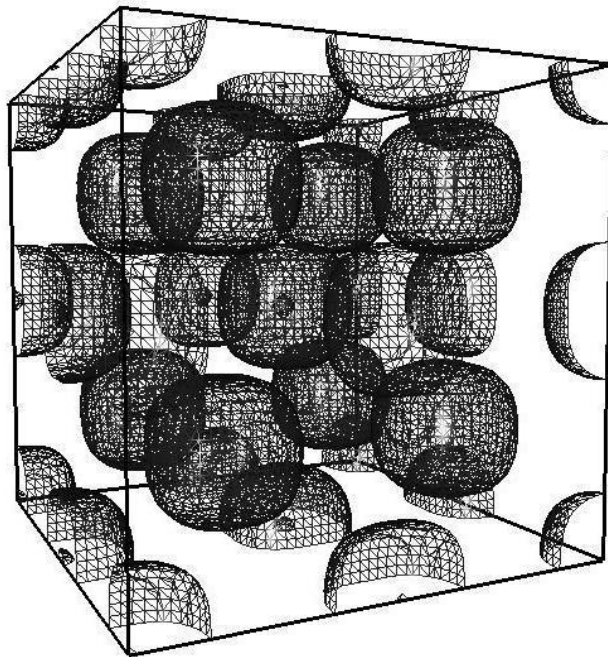


Рис.44 Обчислений просторовий розподіл електронної густини для $2 \times 2 \times 2$ надкомірки з рис.5,б орієнтацією спінів. Ізовеличина для побудованих поверхонь 0.045. Розмір граней куба 0.661 нм.

граничних умов для поверхневих терас чи сусідніх нанокристалів може приводити до наноструктурування на контактах нанокластерів. В нашому випадку орієнтація спінів з рис.43,б є більш енергетично вигідною в порівнянні з регулярним впорядкуванням рис.43.а.

Спектрально еліпсометричні виміри проведені для нанокристалу хрому з результатами показаними на рис.46 неявно підтверджують наші

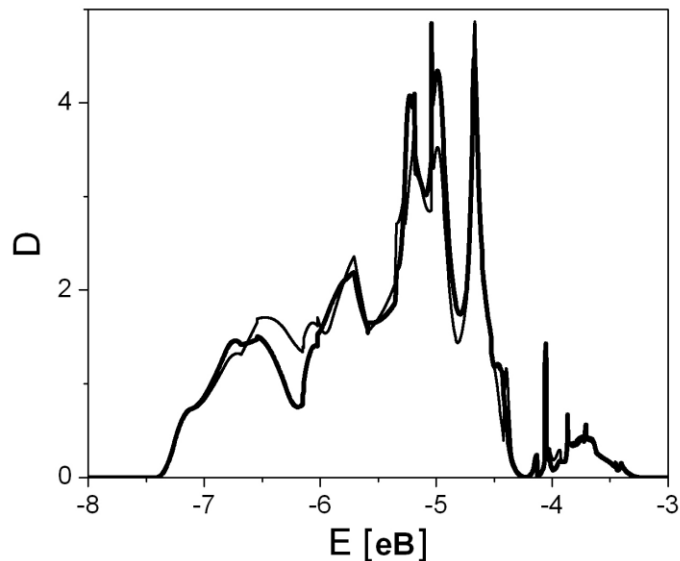


Рис.45 Обчислення густини електронних станів (D) для спінового впорядкування рис.41,а (жирна лінія) і рис.41,б (тонка лінія).

квантовомеханічні розрахунки. Оскільки спектральні залежності оптичної провідності є згортою розподілом електронних станів [167], подібність залежностей з рис.45 і 46 є достатнім доказом точності наших обчислень. Залежність з рис.46 є подібною до результатів експериментів з [167], які проводились для полікристалічної поверхні.

Результати вимірів з монокристалічним і полікристалічним хромом з використанням магнітносилової і скануючої тунельної мікроскопії продемонстрували, що нанорозмірні характеристики поверхонь зразків можуть змінюватись. Полікристалічний хром демонструє неоднорідний розподіл магнітного поля вздовж поверхні. Це може бути пояснено неоднорідними граничними умовами для контакту поверхневих нерегулярних утворень для полікристалічного хрому таких як нанокристали або тераси на поверхні, що розділені сходишками.

В результаті орієнтація спінів на поверхні хрому біля вказаних меж може

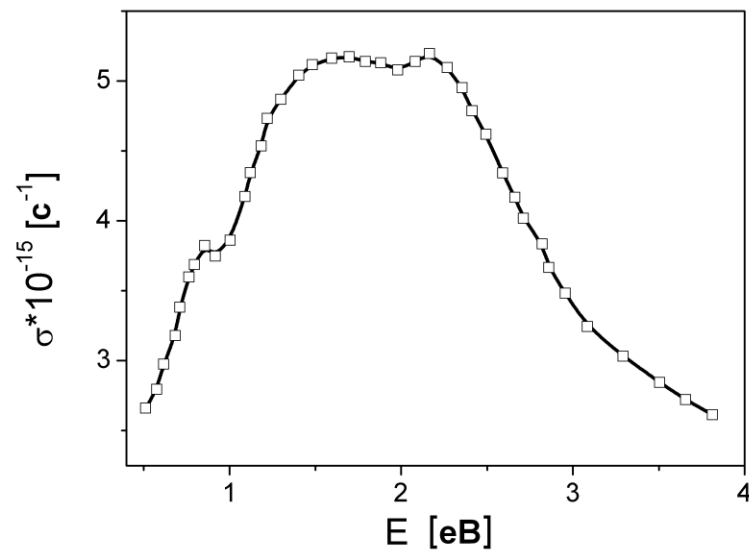


Рис.46 Оптична провідність монокристалу хрому за результатами спектральної еліпсометрії.

змінювати її антиферромагнітне впорядкування. Квантовомеханічні обчислення проведені з використанням методу функціоналу густини для надкомірок хрому виявило різні розподіли густин електронних станів для різного впорядкування спінів. Як наслідок, не антиферромагнітне впорядкування може бути більш енергетично вигідним в деяких точках на поверхні хрому. Результати спектрально еліпсометричних вимірів підтверджують нанорозмірну природу даних явищ. Антиферромагнітні нанорозмірні ефекти в хромі можуть грати важливу роль в спітронних нанопристроях.

4.5 Особливості просторового розподілу окисдованих нанокластерів на поверхні міді

Мідь- це базовий метал для електричних контактів при розробці нанoeлементів завдяки її великій електричній провідності та відносній дешевизни. Одним із можливих технологічних рішень побудови такого контакту є нанесення нанооб'єктів на поліровану мідну підкладку. При таких конструктивних рішеннях можуть виникати проблеми деградації поверхні такої

підкладки з часом, наприклад, внаслідок окислення, корозії тощо. Фізичні властивості окислів міді порівняно добре вивчені з двох причин. По-перше, окисли міді є напівпровідниками і, по-друге, структури з кластерами окислів міді можуть бути високотемпературними надпровідниками. Стійкі напівпровідникові оксиди міді CuO та Cu_2O мають ширину забороненої зони відповідно 1,45 eV та 2 eV, що видно також з залежностей густин електронних станів [168]. Як правило, Cu_2O має провідність p -типу, кубічну кристалічну ґратку з довжиною базисного вектора 0,4270 нм, а CuO – моноклінну ґратку (mS8 [1]) з довжиною базисного вектора 0,46837 нм. При цьому CuO може характеризуватись як p - , так и n -типом електричної провідності [169]. В той же час, наноструктурні параметри оксидів міді мають свої специфічні особливості. Так спектроскопія нанокристалів CuO та Cu_2O розмірами 10 ÷ 90 нм зареєструвала зсув краю фундаментального поглинання в низькоенергетичну область відповідно на 0,1-0,15 eV, та на 0,35 eV в високоенергетичну область в порівнянні зі спектрами монокристалів [169]. Структуровані нанокластери з електричним зарядом були зареєстровані в монокристалах CuO [170]. Наноструктуровані кластери оксидів міді – довгі одновимірні структури послідовності іонів Cu та O , або моноплощини Cu_2O з додатковими площинами атомів O [171], які відповідають за високотемпературну надпровідність композитних матеріалів. Сама наноструктура оксида міді може характеризуватись наявністю нанофаз Cu_2O , CuO та Cu_4O_3 [172]. З точки зору будови кристалічної ґратки така морфологія є не стільки дефектами ґратки, а скоріш упорядкованими кластерами з різним рівнем окислення іонів міді. Базовою методикою для вивчення структури кристалічної ґратки окислів міді є скануючи тунельна мікроскопія (СТМ). Так виміри СТМ зареєстрували дефекти кристалічної ґратки – заміщення атомами кисню атомів міді в площинах CuO_2 в надпровіднику [172]. При початкових стадіях окисації Cu (111) проходить зміна структури поверхні міді, а тераси поверхні стають включеннями в наростаючі кластери Cu_2O (111). Кристалічна структура цих кластерів при цьому співпадає з структурою кристалічної ґратки

мідної підкладки [173]. СТМ дослідження окислів на поверхні Cu(100) вказують на зміщення атомів міді, що, можливо, є проявами впорядкованої

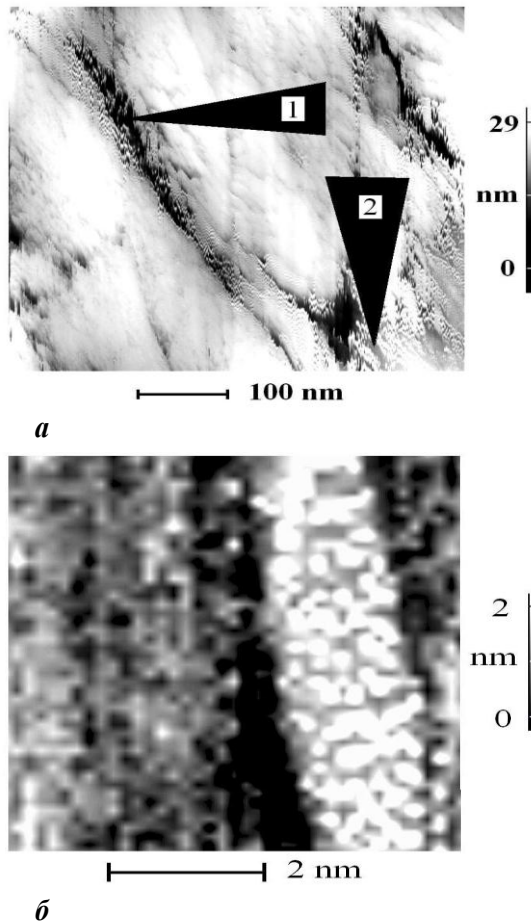


Рис. 47. Скануюча тунельна мікроскопія наноострівців окисленої міді. Просторова роздільна здатність 0,12 нм.

підґратки атомів кисню [174]. При вимірах за допомогою СТМ можлива ідентифікація атомів міді і атомів кисню, як в невеликих оксидних кластерах, так і в нанооксидній кристалічній ґратці [174].

Наведені літературні дані вказують на те, що фізичні властивості окислів міді на нанорозмірному рівні можуть суттєво впливати на фізичні параметри наноконтактів. Задачею при проведенні цієї частини досліджень являється вивчення процесів нанооксидації полірованої мідної поверхні за допомогою

скануючої тунельної мікроскопії високої роздільної здатності та квантовомеханічних методик.

Для експериментів ми використовували скануючий тунельний мікроскоп на базі нанолабораторії ІНТЕГРА, що дозволяло нам реєструвати топологію поверхні з просторовою роздільною здатністю, яка досягала 0,12 нм. Гостру голку для СТМ ми виготовляли з дроту діаметром 0,5 мкм, зі сплаву Pt_{0.8}Ir_{0.2}, виготовленого шляхом механічного відрізання його кінця. Полірування поверхні міді проводилось спочатку абразивами (оксид хрому), а на кінцевій стадії бавовняними тампонами для того, щоб не допустити забруднення поверхні хімічними елементами абразиву. Кородування поверхні зразків досягалось двома способами – або витримуванням їх на повітрі один місяць, або підігріванням до 300 °С протягом хвилини в муфельній пічці ПМ-8М з терморегулятором. При цьому якість полірування візуально не погіршувалась. Виміри поверхні зразків за допомогою СТМ показали ідентичність процесів окислення на їх поверхні для двох способів отримання. На рис. 47 приведені дані вимірювання оксидованої поверхні міді за допомогою скануючої тунельної мікроскопії. З рис.47 *а* видно, що нанооксидація відбувається вздовж прямих ліній, які на початковій стадії оксидації визначались положенням атомних площин кристалічної ґратки міді. Цей результат корелює з даними [174]. На це вказує також те, що ділянки оксидованої міді утворюють примітивну ромбовидну структуру.

4.6 Вивчення просторового розподілу густини електронних станів та дисперсійних кривих густини електронних станів оксидованих нанокластерів на поверхні міді

Збільшена частина рис.47 *а* приведена на рис.47 *б*, звідки видно, що нанокластер оксиду на поверхні міді складається з двох областей позначених стрілками 1 та 2. Область 1 – заповнена напівпровідниковими оксидами міді. Оскільки електрична провідність оксидів набагато нижча від електричної провідності міді, тому зареєстровані при вимірах електрони проходять через

оксидований кластер у тунельному режимі. Це проявляється у темному кольорі острівців оксидації на рис.47 *a*. Область 2 рис. 47 *a* характеризується рихлою структурою в порівнянні з оточуючими областями мідної підкладки. Це корелює з даними роботи [175], де показано, що шар Cu_2O містить кластери міді оскільки є продуктом хімічного розкладу CuO . В той же час область має високу електричну провідність, оскільки її яскравість не відрізняється суттєво від яскравості оточуючих областей міді. Зрозуміло, що зона 1 це початкова в часі фаза окислення міді, а зона 2 – наступна. Результати вимірювання зони 1 рис. 47 *a* з атомною роздільною здатністю приведені на рис.47 *б*. По-перше на рисунку видна кристалічна ґратка міді (більш темна частина зображення). Нанокластер міді з атомами кисню характеризується частково впорядкованою структурою ґратки з досить великими просторовими щілинами (до 0,6 нм) між локалізованими максимумами електронної густини.

Для аналізу процесів початкової оксидації міді нами були проведені розрахунки за методом функціоналу густини для плоскої надкомірки міді (2x2x1). Для розрахунків використовувався пакет програм ABINIT в операційній системі LINUX. При розрахунках частина атомів міді заміщувалась атомами кисню. Таким чином, з точки зору питомої концентрації ми розраховували надкомірки хімічно еквівалентні окислам Cu_2O та CuO , хоча з точки зору будови кристалічної ґратки, це були нанокластери з заміщеними атомами міді на атоми кисню. Таким чином, моделювалась початкова фаза окислення при якій атоми кисню приєднувались, наприклад, в зоні терас (виходу атомних площин) на поверхню зразка. На рис. 48 приведені результати розрахунків просторового розподілу електронної густини в надкомірках міді та двох оксидних нанокластерів. З рисунків видно, що зі збільшенням концентрації атомів кисню, збільшується питома величина проміжків між максимумами хвильових функцій при збереженні періодичної структурованості просторового розподілу хвильових функцій. Дані розрахунків корелюють з результатами рис.47 *б*.

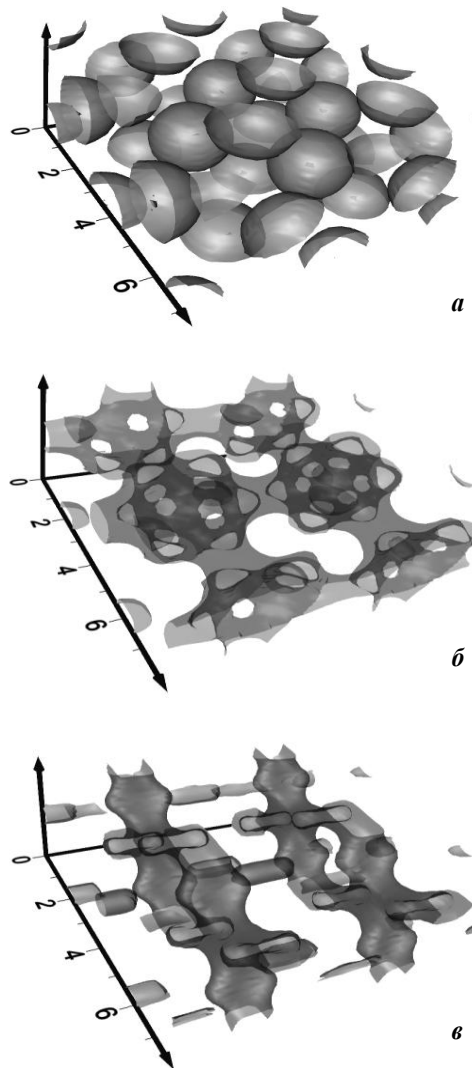


Рис. 48. Просторовий розподіл електронної густини на рівні Фермі в нанокмірках: *a* – Cu; *б* – Cu₂O; *в* – CuO. Поділки на осях в ангстремах.

Розподіл густини електронних станів надкомірок рис. 48 зображений на рис. 49. Розрахована густина електронних станів міді аналогічна приведений в літературі [176]. Розподіли густин для надкомірок окислів характеризуються «замиванням» країв забороненої зони, утворенням локалізованих «хвостів», яке взагалі характерне для аморфних тіл [176]. Це зрозуміло, оскільки фактично при початковій фазі окислення – приєднання невеликої кількості атомів кисню до поверхні кристалу міді не приводить до зміни кристалічної ґратки. Величина

«замивання» збільшується зі збільшенням концентрації атомів кисню. Кристалічна гратка наноксидних кластерів є кубічною гранецентрованою граткою міді.

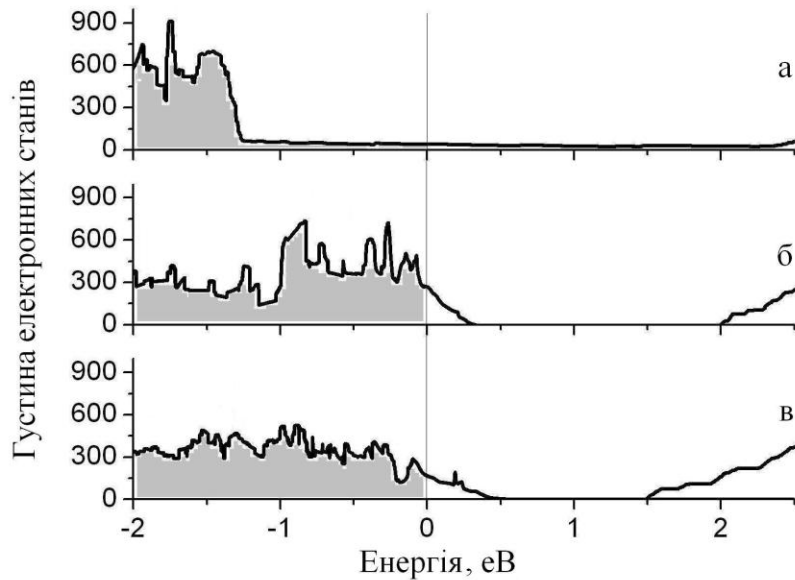


Рис. 49. Густини електронних станів нанокмірок Cu (а), Cu_2O (б), та CuO (в). Рівень Фермі - 0 eV.

З точки зору будови оксидів міді, це є порушенням впорядкованості, що і призводить до замивання країв щілини в розподілі густин електронних станів. Оскільки рівень Фермі проходить при цьому на деякій відстані від краю забороненої зони, в даних системах може реалізуватись “стрибкова” провідність з участю локалізованих станів, що і відображається на результатах СТМ вимірів (рис. 47).

Таким чином, дослідження полірованих мідних зразків за допомогою СТМ свідчать, що з часом або під впливом високої температури на поверхні утворюються нанокластери окислів міді. Розташування нанокластерів, а також їхня неоднорідна структура вказує на двофазну оксидацію поверхні міді, при якій перша фаза оксидації має порівняно велику електричну провідність і утворюється, наприклад, в місцях виходу атомних площин на поверхню

(«сходінка»). Оксиди міді утворюють наступну фазу оксидації зі зміною кристалічної ґратки на типову для Cu_2O та в CuO сполук.

Розрахунки за методом функціоналу густини показали, що заміщення атомами кисню атомів міді призводить до рихлого просторового розподілу хвильових функцій, а також до замивання країв щілини в розподілах густин електронних станів. Останнє може бути інтерпретоване з точки зору фізики твердого тіла аморфних тіл і може відповідати за суттєву електричну провідність таких утворень. З практичної точки зору, утворення нанокластерів сполук міді на поверхні мідного контакту може суттєво впливати на характеристики потенціального нанопристрою, оскільки розміри таких утворень співпадають з лінійними розмірами типових карбонових нанооб'єктів (нанотрубок, фулеренів тощо), що може привести до зміни властивостей інтерфейсного шару нанооб'єкт-підкладка.

ВИСНОВКИ

В дисертації вперше проведено комплексне (оптичне, атомно силове, тунельно-мікроскопічне та теоретичне) дослідження вуглецевих наноструктур та поверхневих наноструктур для міді, хрому і кремнію. Проведені експериментальні та теоретичні дослідження дозволили зробити такі висновки:

1. Показано, що сформовані на поверхні наноструктури видозмінюють фізичні та оптичні властивості цієї поверхні, зокрема призводять до появи оптичної анізотропії. Кутові еліпсометричні вимірювання та теоретичні розрахунки дозволили пояснити зв'язок азимутальних еліпсометричних залежностей з типом симетрії кристалічної ґратки у випадку піролітичного графіту.

2. Експериментально виявлено відмінність між металевими і напівпровідниковими вуглецевими нанотрубками, яка пов'язана з особливостями їхнього атомного впорядкування. Морфологія сформованих наноострівців та інших наноутворень на поверхні провідного середовища визначається структурою його кристалічної ґратки. Тип провідності наноутворень може видозмінюватись в залежності від їх кристалічної будови.

3. Показано, що навіть при нанотовщинах поверхневого шару на металах і напівпровідниках не можна при визначенні їх оптичних сталих користуватися класичними формулами металооптики для напівскінченного середовища, а необхідно користуватися формулами, які враховують наявність поверхневих шарів і процеси багатопроменевої інтерференції в цих шарах.

4. Показано, що плазмові коливання електронів в металі впливають на оптичну провідність графену, нанесеного на мідну поверхню, в межах власної смуги поглинання графіту, що призводить до різкого збільшення оптичної провідності графену в цій смузі.

5. Промодельовано проходження хвиль де-Бройля з Гаусівським розподілом величин їхніх амплітуд через металеві та напівпровідникові вуглецеві нанотрубки і виявлено, що перебіг квантово-механічних процесів,

пов'язаних з проходженням де-Бройлівських хвиль електронів впливає на дисперсію густин електронних станів наноструктурованих поверхонь.

6. Вперше знайдено у параксіальному наближенні розв'язок стаціонарного рівняння Шредінгера для вільного електрона, коли де-Бройлівські хвилі вільних електронів на поверхні провідних тіл розповсюджуються у вигляді хвиль з Гаусівським профілем амплітуди. Це призводить до більш детального формулювання квантово-механічного принципу невизначеності, яким встановлюється величина просторової роздільної здатності вимірювань методом скануючої тунельної мікроскопії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Electric field effect in atomically thin carbonfilms / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, S. V. Dubonos, I. V. Girgorieva, A. A. Firsov // *Science*. -2004. –V. 306. -№ 666. –P. 674-686.
2. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. -1991. –V. 354. –P. 56-58.
3. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls / D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers // *Nature*. 1993. –V. 363. –P. 605-607.
4. Carbon nanotubes as molecular quantum wires / C.Dekker // *Physics Today*. -1999. –V. 52. –P. 22-28.
5. Carbon Nanotube Photophysics / A.Jorio, R.Saito, T.Hertel, R.B.Weisman, G.Dresselhaus, and M.S.Dresselhaus // *MRS Bulletin*. -2004. –V. 29. –P. 276-280.
6. Unusual properties and structure of carbon nanotubes / M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, and A.Jorio // *Annual Review of Materials Research*. -2004. –V. 34. –P. 247-278.
7. Receiving and transmitting light-like radio waves: Antenna effect in arrays of aligned carbon nanotubes / Y.Wang, K.Kempa, B.Kimball, J.B.Carlson, G.Benham, W.Z. Li, T. Kempa, J.Rybcynski, J.Herczynski, and Z.F.Ren // *Appl.Phys. Lett*. -2004. –V. 85. –P. 2607.
- ¹8. Many particle physics / G.D.Mahan. -New York: Kluwer Academic, 2000. -381 p.
9. The band theory of graphite / P. R. Wallace // *Phys. Rev*. -1947. –V. 71. –P. 622–634.
10. Unusual microwave response of Dirac quasiparticles in graphene / V.P. Gusynin, S.G. Sharapov, J.P. Carbotte // *Phys. Rev. Lett*. -2006. –V. 96. –P. 256802.
11. Drude conductivity of Dirac fermions in graphene / J. Horng, C.-F. Chen, B. Geng, C. Girit, Y. Zhang, Z. Hao, H.A. Bechtel, M. Martin, A. Zettl, M.F. Crommie, Y.R. Shen, F. Wang // *Phys. Rev. B*. -2011. –V. 83. –P. 165113.

12. Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials / L. Ju, B.S. Geng, J. Horng, C. Girit, M. Martin, Z. Hao, H.A. Bechtel, X.G. Liang, A. Zettl, Y.R. Shen, F. Wang // *Nature Nanotechnology*. -2011. –V. 6. –P. 630–634.
13. Spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton-shifted van Hove peak in absorption / V.G. Kravets, A.N. Grigorenko, R.R. Nair, P. Blake, S. Anissimova, K.S. Novoselov, A.K. Geim // *Phys. Rev. B*. -2010. –V. 81. –P. 155413.
14. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon / A. G. Cullis and L. Canham T // *Nature*. -1991. –V. 353. –P. 335-338.
15. Luminescent passive-oxidized silicon quantum dots as biological staining labels and their cytotoxicity effects at high concentration / K. Fujioka, M. Hiruoka, K. Sato, N. Manabe, R. Miyasaka, S. Hanada, A. Hoshino, R. D. Tilley, Y. Manome and K. Hirakuri // *Nanotechnology*. -2008. –V. 19. -№41. –P. 415102.
16. Characteristics of silicon nanocrystals for photovoltaic applications / D. Moore, S. Krishnamurthy, Y. Chao, Q. Wang, D. Brabazon and P. J. Mc-Nally // *Phys. Status Solidi A*. -2011. –V. 208. -№3. –P. 604-607.
17. Photoluminescence from silicon nanostructures: The mutual role of quantum confinement and surface chemistry / A. Saar // *J. Nanophotonics*. -2009. –V. 3. –P. 032501-032542
18. Size and Spectroscopy of Silicon Nanoparticles Prepared via Reduction of SiCl_4 / J. Zou, P. Sanelle, K. A. Pettigrew and S. M. Kauzlarich // *J. Cluster Science*. -2006. –V. 17. -№ 4. –P. 565-578.
19. Cytotoxicity of nanoparticles. / N. Lewinski, V. Colvin and R. Drezek // *Small*. -2008. –V. 4. -№ 1. –P. 26-49.
20. High-efficiency silicon nanocrystal light-emitting devices / K. Y. Cheng, R. Anthony, U. R. Kortshagen and R. J. Holmes // *Nano Lett*. -2011. –V. 11. -№ 5. –P. 1952-1956.
21. Multicolor silicon light-emitting diodes (SiLEDs) / F. Maier-Flaig, J. Rinck, M. Stephan, T. Bocksrocker, M. Bruns, C. Kubel, A. K. Powell, G. A. Ozin and U. Lemmer // *Nano Lett*. -2013. –V. 13. -№ 2. –P. 475-480.

22. Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells / G. Conibeer , M. Green, E. C. Cho, D. Koenig, Y. H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. D. Huang, T. Puzzer, S. J. Huang, D. Y. Song, C. Flynn, S. Park, X. J. Hao and D. Mansfield // *Thin Solid Films*. -2008. –V. 516. -№ 20. –P. 6748- 6756.
23. Si/TiSi₂ Heteronanostructures as High-Capacity Anode Material for Li Ion Batteries / S. Zhou, X. H. Liu and D. Wang // *Nano Lett.* -2010. –V. 10. -№ 3. –P. 860-863.
24. Mesoporous silicon@carbon composites via nanoparticle-seeded dispersion polymerization and their application as lithium-ion battery anode materials / J. C. Guo, Z. C. Yang and L. A. Archer // *J. Materials Chemistry*. -2013. –V. 1. –P. 5709-5714.
25. Significant Enhancement of Hole Mobility in [110] Silicon Nanowires Compared to Electrons and Bulk Silicon / A. K. Buin , A. Verma , A. Svizhenko , M. P. Anantram // *Nano Lett.* -2008. –V. 8. -№ 2. –P. 760-765.
26. Enhancement of Radiative Recombination in Silicon via Phonon Localization and Selection-Rule Breaking / S. G. Cloutier , C. H. Hsu , P. A. Kossyrev , J. Xu // *Adv. Mater.* -2006. –V. 18. -№ 7. –P. 841-844.
27. Ordered arrays of vertically aligned [110] silicon nanowires by suppressing the crystallographically preferred <100> etching directions / Z. P. Huang , T. Shimizu , S. Senz , Z. Zhang , X. X. Zhang , W. Lee ,N. Geyer , U. Goesele // *Nano Lett.* -2009. –V. 9. -№7. –P. 2519-2525.
28. Extended arrays of vertically aligned sub-10 nm diameter [100] Si nanowires by metal-assisted chemical etching / Z. P. Huang , X. X. Zhang , M. Reiche , L. F. Liu , W. Lee , T. Shimizu , S. Senz , U. Goesele // *Nano Lett.* -2008. –V. 8. -№9. –P. 3046-3051.
29. Morphological selection of electroless metal deposits on silicon in aqueous fluoride solution / K. Q. Peng , J. Zhu // *Electrochim. Acta* 2004 , 49(16) , 2563-2568.

30. Formation mechanism of stains during Si etching reaction in HF–oxidizing agent–H₂O solutions / K. S. Nahm , Y. H. Seo , H. J. Lee // *J. App. Phys.* -1997. –V. 81. –P. 2418.
31. Metal-Particle-Induced, Highly Localized Site-Specific Etching of Si and Formation of Single-Crystalline Si Nanowires in Aqueous Fluoride Solution / K. Q. Peng , H. Fang , J. J. Hu , Y. Wu , J. Zhu , Y. J. Yan , S. Lee // *Chemistry–European J.* -2006. –V. 12. -№ 30. -P. 7942-7947.
32. Morphological Control of Single-Crystalline Silicon Nanowire Arrays near Room Temperature / C. Y. Chen , C. S. Wu , C. J. Chou , T. J. Yen // *Adv. Mater.* -2008. –V. 20. -№ 20. –P. 3811-3815.
33. Motility of metal nanoparticles in silicon and induced anisotropic silicon etching / K. Peng , A. Lu , R. Zhang , S. T. Lee // *Adv. Funct. Mater.* -2008. –V. 18. -№19. –P. 3026-3035.
34. *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide* / X. G. Zhang. New York: Kluwer Academic/Plenum Publisher, 2001. -437 p.
35. Oxidation Rate Effect on the Direction of Metal-Assisted Chemical and Electrochemical Etching of Silicon / Z. Huang , T. Shimizu , S. Senz , Z. Zhang , N. Geyer , U. Goesele // *J. Phys. Chem.* -2010. –V. 114. -№ 24. –P. 10683-10690.
36. Surface Morphology of p-Type (100) Silicon Etched in Aqueous Alkaline Solution / P. M. M. C. Bressers , J. J. Kelly , J. G. E. Gardeniers , M. Elwenspoek // *J. Electrochem. Soc.* -1996. –V. 143. -№ 5. –P. 1744-1750.
37. Preparation of large-area uniform silicon nanowires arrays through metal-assisted chemical etching / M. L. Zhang , K. Q. Peng , X. Fan , J. S. Jie , R. Q. Zhang , S. T. Lee, N. B. Wong // *J. Phys. Chem. C.* -2008. –V. 112. -№ 12. –P. 4444-4450.
38. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires / A. I. Hochbaum , R. K. Chen , R. D. Delgado , W. J. Liang , E. C. Garnett, M. Najarian , A. Majumdar , P. D. Yang // *Nature.* -2008. –V. 451. –P. 163-167.

39. Antiferromagnetic Structure of Chromium / L. Corliss, J. M. Hastings and R. J. Weiss Antiphase // Phys. Rev. Lett. -1959. –V. 3. –P. 211.
40. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium / E. Fawcett // Rev. Mod. Phys. -1988. –V. 60. –P. 209.
41. Condition for the existence of a permanent magnetic moment near transition-metal surfaces / G. Allan // Phys. Rev. B. -1979. –V. 19. –P. 4774.
42. Surface magnetic ordering in chromium / D. R. Grempel // Phys. Rev. B. -1981. –V. 24. –P. 3928.
43. Ferromagnetism versus antiferromagnetism of the Cr(001) surface / S. Blugel, D. Pescia and P. H. Dederichs // Phys. Rev. B. -1989. –V. 39. –P. 1392.
44. Ferromagnetism and antiferromagnetism of 3d-metal overlayers on metals / S. Blugel, M. Weinert and P. H. Dederichs // Phys. Rev. Lett. -1988. –V. 60. –P. 1077.
45. Spin polarization of epitaxial Cr on Fe(001) and interlayer magnetic coupling in Fe/Cr multilayered structures / Z. P. Shi, P. M. Levy and Fry J L // Phys. Rev. Lett. -1992. –V. 69. –P. 3678.
46. Phase Transitions and Critical Phenomena, vol 8, ed C. Domb and J. L. Lebowitz/ M. N. Barber. -London: Academic Press, 1983. –P.145
47. Interfacial alloying and interfacial coupling in Cr/Fe(001) / M. Freyss, D. Stoeffler and H. Dreysse // Phys. Rev. B. -1997. –V. 56. –P. 6047.
48. ESCA studies of naturally passivated metal foils / T.L. Barr // J.Vac. Sci. Technol. -1977. –V. 14. –P. 660.
49. Corrosion Protection of Electrically Conductive Surfaces Metals / J. Song, L. L. Wang, A. Zibart, C. Koch // -2012. –V. 2. -№ 4. –P. 450-477.
50. Cu₂O solar-cells – a review / B. Rai // Sol. Cells. -1988. –V. 25. –P. 265-272.
51. Natural and Thermally Formed Oxide Films on Aluminum / M. S. Hunter, P. Fowle // J. Electrochem. Soc. -1956. –V. 103. -№ 9. –P. 482-485.
52. From nucleation to coalescence of Cu₂O islands during *in situ* oxidation of Cu(001) / J.C. Yang, D. Evan, L. Tropa // Appl. Phys. Lett. -2002. –V. 81. –P. 241.

53. Ambient pressure photoelectron spectroscopy: a a new tool for surface science and nanotechnology / M. Salmeron, R. Schloegl // Surf. Sci. Rep. -2007. –V. 63. –P. 169-199.
54. The high-throughput highway to computational materials design / S. Curtarolo, G. L. W. Hart, M. B. Nardelli, N. Mingo, S. Sanvito, O. Levy // Nat. Mater. -2013. –V. 12. -№ 3. –P. 191.
55. Electron Diffraction Studies on Oxide Films Formed on Metals and Alloys Part 1. Oxidation of Pure Copper / G. Honjo // J. Phys. Soc. Jpn. -1949. –V. 4. –P. 330-333.
56. Electronic structure and x-ray near-edge core spectra of Cu_2O / J. Robertson // Phys. Rev. B. -1983. –V. 28. –P. 3378.
57. Polar oxide surfaces / C. Noguera // J. Phys. Condens. Matter. -2000. –V. 12. -№31. –P. R367.
58. Photoemission and low-energy-electron-diffraction study of clean and oxygen-dosed Cu_2O (111) and (100) surfaces / K.H. Schulz, D.F.Cox // Phys.Rev. B. -1991. –V. 43. –P. 1610-1621.
59. A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide,with a discussion of some exceptional E.s.d.'s / S. Asbrink, L.J. Norrby // Acta Crystallogr. -1970. –V. B26. –P. 8-15.
60. Optical gap of CuO / F. Marabelli, G.B. Parravicini, F.Salghettidrioli // Phys.Rev. B. -1995. –V. 52. –P. 1433.
61. Magnetic structure of CuO by neutron diffraction with polarization analysis / M. Ain, A. Menelle, B.M. Wanklyn, E.F. Bertaut // J. Phys. Condens. Matter. -1992. –V. 4. -№ 23. –P. 5327.
62. CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications / Q. Zhang, K.Zhang, D.Xu, G.Yang, H.Huang, F.Nie, C.Liu, S. Yang // Prog. Mater. Sci. -2014. –V. 60. –P.208-337.
63. Oxygen chemisorption on metal surfaces: General trends for Cu, Ni and Ag / F. Besenbacher, J.K. Nørskov // Prog. Surf. Sci. -1993. –V. 44. -№ 1. –P. 5-66.

64. Adsorption of oxygen on Cu(100). I. Local structure and dynamics for two atomic chemisorption states / T. Lederer, D. Arvanitis, G. Comelli, L. Troger, K. Baberschke // Phys. Rev. B. -1993. –V. 48. –P. 15390.
65. Adsorption of oxygen on (100), (110) and (111) surfaces of Ag, Cu and Ni: An electron spectroscopic study / M. K. Rajumon, K. Prabhakaran, C. N. R. Rao // Surf. Sci. -1990. –V. 233. –P. L237-L242.
66. What determines the structures formed by oxygen at low index surfaces of copper? / W. Liu, K. C. Wong, H. C. Zeng, K. A. R. Mitchell // Prog. Surf. Sci. -1995. –V. 50. –P. 247-257.
67. Leed and heed studies of the interaction of oxygen with single crystal surfaces of copper / G. W. Simmons, D. F. Mitchell, K. R. Lawless // Surf.Sci. -1967. –V.8. –P. 130-164.
68. Surface reconstruction of Cu (111) upon oxygen adsorption / H. Niehus // Surf.Sci. -1983. –V. 130. –P. 41-49.
69. Structural and electronic properties of atomic oxygen adsorption on Cu(111) surface: A first-principles investigation / L.C. Ma, J.M. Zhang, K.W.Xu // Sci. China-Phys. Mech. Astron. -2013. –V. 56. –P. 573-580.
70. Oxygen surface diffusion in three-dimensional Cu₂O growth on Cu(001) thin films / J.C. Yang, M. Yeadon, B. Kolasa, J.M. Gibson // Appl. Phys. Lett. -1997. –V. 70. –P. 3522.
71. Effect of oxygen gas pressure on orientations of Cu₂O nuclei during the initial oxidation of Cu(100), (110) and (111) / L. Luo, Y.Kang, J.C.Yang, G.Zhou // Surf.Sci. -2012. –V. 606. –P. 1790-1797.
72. Surface-Step-Induced Oscillatory Oxide Growth / L. Li, L. Luo, J. Ciston, W.A. Saidi, E.A. Stach, J.C. Yang, G. Zhou // Phys. Rev. Lett. -2014. –V. 113. –P. 136104.
73. Metal-oxide interfaces at the nanoscale / G.W. Zhou // Appl. Phys. Lett. -2009. –V. 94. –P. 233115.
74. Оптические свойства металлов. / А.В. Соколов. -Москва: Издательство физико-математической литературы, 1961. -464 с.

75. Rapid geometry optimization for semi-empirical molecular orbital methods / J. W. McIver, A. Komornicki // Chem. Phys. Lett. -1971. -V.10. –P. 303-306.
76. Analytical derivative methods in quantum chemistry / P. Pulay // Advan. Chem. Physics. -1987. –V. 69. –P. 241-286.
77. <http://www.yasara.org>
78. <http://www.cscs.ch>
79. Оптические спектры атомов / С.Э. Фриш. –Москва: Государственное издательство физико-математической литературы. 1963. -640с.
80. Molecular Quantum Mechanics / P.W. Atkins, R.S. Friedman. - New York: Oxford University Press, 1996. -545pages.
81. Essentials of Computational Chemistry / C. J. Cramer. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2002. -412pages.
82. A biography of the coupled cluster method / Kuemmel H.G. // Recent progress in many-body theories by R.F. Bishop, T. Brandes, K.A Gernoth. , N.R. Walet, Y. Xian. (Editors.), Proceedings of the 11th international conference, - Singapore: World Scientific Publishing, 2002. –P.401.
83. Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty first Century / P. J. F. Harris. –Cambridge: University Press, 2001. – P.522.
84. Universal Response of Single-Wall Carbon Nanotubes to Radial Compression / A. P. M. Barboza, H. Chacham, and B. R. A. Neves // Physical Review Letters. -2009. –V. 102. –P. 025501.
85. Exponential decay of local conductance in single-wall carbon nanotubes / M. Stadermann, S. J. Papadakis, M. R. Falvo, Q. Fu, J. Liu, Y. Fridman, J. J. Boland, R. Superfine, and S. Washburn // Physical Review. -2005. –V. 72. –P. 245406.
86. <http://kemerovo.flagma.ru>
87. Quantitative Analysis of Optical Spectra from Individual Single-Wall Carbon Nanotubes / A. Hagen and T. Hertel // Nano Letters. -2003. -V. 3. -№ 3. -P.383-388.
88. Скануюча тунельна мікроскопія тонких плівок барвника / К.П. Розуван, С.Г. Розуван, І.А. Шайкевич // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія фізико-математичні науки. -2012. -N1. -P.359-364.

89. Single Carbon Nanotube Optical Spectroscopy / A. Hartschuh, H. N. Pedrosa, J. Peterson, L. Huang, P. Anger, H. Qian, A. J. Meixner, M. Steiner, L. Novotny, and T. D. Krauss // *Chem. Phys. Chem.* -2005. –V. 6. –P. 1–6.
90. Розрахунки енергії оптичного переходу лазерного барвника / К.П. Розуван, С.Г. Розуван, І.А. Шайкевич // *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія фізико-математичні науки.* -2009. -№1. -P. 275-280.
- ¹ 91. Optical Properties of Metals and Intermolecular Interactions. / D.V.Skobel tsyn. -New York: Springer US, 1973. -324 p.
92. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules / N. Hamada, S. I. Sawada, and A. Oshiyama // *Phys. Rev. Lett.* -1992. –V. 68. –P. 1579.
93. Pure Carbon Nanoscale Devices: Nanotube Heterojunction / L. Chico, T. Vincent H. Crespi, et al. // *Physical Review Letters.* **76**, N6, 971 (1996).
94. Metal-to-Semiconductor Transition in Squashed Armchair Carbon Nanotubes / J.-Q. Lu, J. Wu, W. Duan, F. Liu, B.-F. Zhu, and B.-L. Gu // *Physical Review Letters.* -2003. 90, -№15. –P. 156601.
95. Magnetoconductance of carbon nanotubes / M. F. Lin, K. Shung // *Physical Review B.* -1995. –V. 51. -№ 12. –P. 7592.
96. Metal-semiconductor and semiconductor-semiconductor transitions in carbon nanotubes induced by intercalating alkali atoms / X. Yang, J. Ni // *Physical Review.* -2005. –V. B71. –P. 165438.
97. Metal-semiconductor transition and Fermi velocity renormalization in metallic carbon nanotubes / Y. Li, U. Ravaioli and S. V. Rotkin // *Physical Review B.* -2006. –V. 73. –P. 035415.
98. Role of Fermi-Level Pinning in Nanotube Schottky Diodes / F. Léonard, J. Tersoff // *Physical Review Letters.* -2000. -V. 84. -№ 20. –P. 4693.
99. Scaling analysis of electron transport through metal–semiconducting carbon nanotube interfaces: Evolution from the molecular limit to the bulk limit / Y. Xue, M. Ratner // *Physical Review.* -2004. –V. B70. –P. 205416.

100. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy / G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et al. // *Physical Review Letters*. -1982. –V. 49. -№1. -P. 57.
101. Anomalous Corrugations in Scanning Tunneling Microscopy: Imaging of Individual States / J.Tersoff // *Physical Review Letters*. -1986. –V. 57. -№4. –P. 440.
102. Chemical imaging of insulators by STM / J. Viernow, D. Y. Petrovykh, A. Kirakosian, J.-L. Lin, F. K. Men, M. Henzler, and F. J. Himpsel. // *Physical Review*. -1999. –V. B59. -№ 15. –P. 10356.
103. Spin-polarized tunneling study of spin-momentum locking in topological insulators / Luqiao Liu, A. Richardella, Ion Garate, Yu Zhu, N. Samarth, and Ching-Tzu Chen // *Physical Review*. -2015. -V. B91. –P. 235437.
104. Growth and characterization of fullerene nanocrystals on NaCl/Au(111) / F. Rossel, M. Pivetta, F. Patthey Elizabeta Cavar, Ari P. Seitsonen, and Wolf-Dieter Schneider // *Physical Review*. -2011. –V. B84. –P. 075426.
105. Visible Light Emission from Atomic Scale Patterns Fabricated by the Scanning Tunneling Microscope / C. Thirstrup, M. Sakurai, K. Stokbro and M. Aono // *Physical Review Letters*. -1999. –V. 82. -№ 6. –P. 1241.
106. Elucidating complex surface reconstructions with atomic-resolution scanning tunneling microscopy: Au(100)-aqueous electrochemical interface / X. Gao, A. Hamelin, M. J. Weaver // *Physical Review B*. -1992. V. 46. -N 11. –P. 7096.
107. *Waves and Fields in Optoelectronics* / H. Haus. New Jersey: Prentice-Hall Inc, 1984. -379p.
108. Carbon Molecules on a Copper Substrate / T. Rozouvan, I. Shaykevich, S. Rozouvan // *Nano Hybrids*. -2014. -V. 8. -P. 1-14.
109. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils / X. Li, Weiwei Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff // *Science*. -2009. –V. 324. –P. 1312-1314.
110. Direct Growth of Vertically-oriented Graphene for Field-Effect Transistor Biosensor / S. Mao, K. Yu, J. Chang, D. A. Steeber, L. E. Ocola & J. Chen // *Scientific Reports*. -2012. –V. 3. -№ 1696. P. 1-6.

111. Graphene-protected copper and silver plasmonics / V. G. Kravets, R. Jalil, Y.-J. Kim, D. Ansell, D. E. Aznakayeva, B. Thackray, L. Britnell, B. D. Belle, F. Withers, I. P. Radko, Z. Han, S. I. Bozhevolnyi, K. S. Novoselov, A. K. Geim & A. N. Grigorenko // *Scientific Reports*. -2014. –V. 4. -№ 5517. -P.1-8.
112. Dielectric function and plasmons in graphene / A. Hill, S. A. Mikhailov and K. Ziegler // *A Letter Journal Exploring the Frontiers of Physics (Europhysics Letters)*. -2009. –V. 87. –P. 27005.
113. Plasmon electron–hole resonance in epitaxial grapheme / C Tegenkamp, H Pfner, T Langer, J Baringhaus and H W. Schumacher // *Journal of Physics: Condensed Matter*. -2011. –V. 23. –P. 012001.
114. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes / S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima // *Nat. Nanotech.* -2010. –V. 5. –P. 574-578.
115. Optical constants of metals in the infra red. Experimental methods / Beattie J.R. // *Phil. Mag.* -1955. -V. 46. -№373. -P. 235-245.
116. Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф. М.: Наука, 1970. - 855с.
117. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers / A. C. Ferrari; J. C. Meyer; V. Scardaci; C. Casiraghi; M. Lazzeri; F. Mauri; S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, // *Phys. Rev. Lett.* -2006. –V. 97. –P. 187401.
118. Handbook of Optical Constants of Solids. / E.D. Palik. - London, Boston, New York: Academic Press, v.1, 1998. -804 p.
119. Оптика малих частинок і дисперсних середовищ / Є.Ф. Венгер А.В. Гончаренко, М.Л. Дмитрук. Київ: Наукова думка, 1999. -347с.
- 120 Коллективные эффекты в усилении внешнего электрического поля на поверхности металлов / В.А. Кособукин // *Известия АН СССР. Сер. Физическая*. -1985. -Т. 49, - № 6. -С. 1111-1120.
121. Review Graphite / D. D. L. Chung // *Journal of Materials Science*. -2002. -V. 37. -P.1475–1489.

122. Optical Properties of Graphite / E. A. Taft and H. R. Philipp // *Phys. Rev.* 1965. –V. 138. –P. A197.
123. Universal Optical Conductance of Graphite / A. B. Kuzmenko, E. Van Heumen, F. Carbone, and D. Van der Marel // *Phys. Rev. Lett.* -2008. –V. 100. –P. 117401.
124. Band Structure of Graphite and de Haas-van Alphen Effect / J. W. McClure // *Phys. Rev.* -1957. –V. 108. –P. 612.
125. Anisotropy of graphite optical conductivity / L.A. Falkowsky // *Pis'ma v ZhETF.* -2010. -V. 92. № 5. -P.386-389.
126. Stress Recrystallization of Graphite. / L.C.F. Blackman, A.R. Ubbelohde // *Proceedings of the Royal Society of London.* -1962. –V. A266. –P. 20–32.
127. Scanning Tunneling Microscopy of Ordered Graphite and Glassy Carbon Surfaces: Electronic Control of Quinone Adsorption / M. T. McDermott and R. L. McCreery // *Langmuir.* -1994. –V. 10. -P. 4307-4314.
128. STM study of a grain boundary in graphite / P. Simonis, C. Goffaux, P.A. Thiry, L.P. Biro, Ph. Lambin, V. Meunier // *Surface Science.* -2002. –V. 511. -P. 319–322.
129. Change in the morphology of the terrace edges on graphite surfaces by electrochemical reduction / S. Kubota, T. Yonezawa, T. Nagahama and T. Shimada // *Chemistry Letters.* -2012. –V. 41. -№ 2. -P. 187-188.
130. New electrodes for old: from carbon nanotubes to edge plane pyrolytic graphite / C. E. Banks and R. G. Compton // *Analyst.* -2006. –V. 131. -P.15–21.
131. Optical properties of metals. / J. H Weaver. - New York: Springer, 1981. -512 с.
132. Оптические и магнетооптические свойства металлов. / М. М. Носков. Свердловск: Физмат, 1983. -218р.
133. Діагностика поверхні поляризованим світлом. / Л. В. Поперенко, В. С. Стащук, І. А. Шайкевич, В. А. Одарич. Київ: Київський університет, 2007. -336р.
134. Surface films influence onto на metalloptical measurements data. / I.N. Shkliarevsky V.P Kostiuk., V.R. Karas. // *Optics and Spectroscopy.* -1967. –V. 23. -№ 1. -P.147-152.

135. Real Time Spectroscopic Ellipsometry for Characterization of Nucleation, Growth and Optical functions of Thin Films / R.W. Collins, I. An, H.V. Nguyen, Y. Lu. // *Thin Solid Films*. -1993. –V. 233. -P.244-247.
136. In Citu Spectroscopic Ellipsometric Investigation of Vacuum Annealed and Oxidized Porous Silicon Layers / M. Fried , H. Wormeester, E. Zoethoud, T. Lohner, O. Polgar, I. Barsony. // *Thin Solid Films*. -1998. –V. 459. -P.313-314.
137. In Citu Layer Characterization by Spectroscopic Ellipsometry at High Temperatures / W. Lehnert, P. Petric, C. Schneider, L. Pfitzner, H. Ryssel. // *ULSI Conference at NIST, Abstracts*. -1998.
138. Polaryzed light reflection by rough surface / V.A Antonov, V.I Pshenicyn. // *Optics and spectroscopy*. -1984. –V.56. -№ 1. -P.146-154.
139. Determination of ellipsometric data of rough surfaces by graphical technique / A.V. Rzhanov, S.N. Svitashva, K.K. Svitashv // *DAN USSR*. –1983. –V. 273. -№ 5. -P.1123-1126.
140. Surface-Roughness and Grain-Boundary Effects on the Optical Properties of Low-Pressure Chemical-Vapour-Deposited Silicon Thin Films by Spectroscopic Ellipsometry / S. Logothetidis // *J.Appl. Phys*. -1989. -V. 65. -P. 2416.
141. Comparison of Si surface Roughness Measured by Atomic Force Microscopy and Ellipsometry / S.J. Fang, W.Chen, T. Yamanaka, C.R Helms. // *Appl. Phys. Lett*. -1996. –V. 68. –P. 2837.
142. Spectro-Ellipsometric Investigation of Polycrystalline Silicon Surface Roughness / C. Flueraru, N. Gartner, C. Rotaru, D. Dascalu, G. Andriescu and P. Cosmin // *Microelectronic Engineering*. -1996. –V. 31. –P. 309.
143. Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés. Application aux couches minces / F. Abelès // *Ann. Phys. (Paris)*. -1950. –V. 5. –P. 596–640.
144. *Optics* / P. Ewart. Oxford.: University of Oxford, 2008. - 255c.
145. *Handbook of Optical Constants of Solids*. / E.D. Palik. - London, Boston, New York: Academic Press, v.2, 1998. -804 p.

146. Несплошные и керметные пленки- Физика тонких пленок / З.Г. Мейксин. - Москва: МИР, Т. 8, 1978. -576 с.
147. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium / E. Fawcett // Reviews of Modern Physics. -1988. -V. 60. -№ 1. -P. 209-283.
148. Exchange Interactions Among Itinerant Electrons, Vol. IV of Magnetism, edited by G. Rado and H. Suhl / C. Herring - New York: Academic, 1966. -457p.
149. Phase separation of antiferromagnetic ground states in systems with imperfect nesting / A. L. Rakhmanov, A. V. Rozhkov, A. O. Sboychakov, and Franco Nori // Physical Review B. -2013. -V. 87. -P. 075128.
- 150 Spin fluctuations in nearly magnetic metals from ab initio dynamical spin susceptibility calculations: Application to Pd and Cr₉₅V₅ / J. B. Staunton, J. Poulter, B. Ginatempo, E. Bruno, and D. D. Johnson // Physical Review B. -2000. -V. 62. -P. 2.
151. Influence of the crystalline microstructure on the magnetic ordering of nanocrystalline chromium / D. Wardecki, R. Przeniosło, M. Bukowski R. Hempelmann, A. N. Fitch and P. Convert // Physical Review B. -2012. -V.86. -P. 064410.
152. Noncollinear magnetic ordering in small chromium clusters / C. Kohl and G. F. Bertsch // Physical Review B. -1999. -V. 60. -№ 6. -P.4205-4211.
153. XPS, LEED and STM study of thin oxide films on Cr(110) / V. Maurice, S. Cadot, and P. Marcus // Surf. Sci. -2000. -V. 458. -P. 195.
154. Segregation of impurities on Cr(100) studied by AES and STM / M. Schmid, M. Pinczolis, W. Hebenstreit, and P. Varga // Surf. Sci. -1997. -V. 377. -P. 1023.
155. Oxygen-induced magnetism of the nonreconstructed chromium (100) surface / F. Meier, D. Pescia and T. Schriber // Phys. Rev. Lett. -1982. -V. 48. -P.645.
156. Ferromagnetism versus antiferromagnetism of the Cr(001) surface / S. Bluegel, D. Pescia and P. H. Dederichs // Phys. Rev. B. -1989. -V. 39. -P. 1392.
157. Surface ferromagnetism of Cr(001) / C. L. Fu and A. J. Freeman // Phys. Rev. B. -1986. -V. 33. -P. 1755.

158. Observation of a surface magnetic phase transition on Cr(100) / L. E. Klebanoff, S. W. Robey, G. Liu and D. A. Shirley // *Phys. Rev. B.* -1984. –V.30. –P. 1048.
159. Atomic-level characterization of Fe(001)/MgO(001)/Fe(001) tunnelling magnetoresistance structures and spin-polarized scanning tunneling microscopy / J. Lee. Maryland: Ph.D. Dissertation, University of Maryland, 2010. -254 p.
160. Modification of optical properties of 3d-metals and alloys on their base under low energy ion bombardment. / V.D. Karpusha, L.V. Poperenko, I.A. Shaikovich // *Poverhnost, Fizika, Himiya, Mehanika.* -1991. -V. 9. -P.118-122.
161. The calculation of atomic fields / L. H. Thomas // *Proc. Cambridge Philos. Soc.* -1927. –V. 23. –P.542.
162. Application of statistical gas methods to electronic systems. / E. Fermi // *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* -1927. -V. 6. -P. 602.
163. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I: theory and methods / D. R. Hartree // *Proc. Cambridge Philos. Soc.* -1928. –V. 24. –P. 89.
164. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg and W. Kohn // *Phys. Rev.* -1964. -V. 136. –P. B864.
165. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn and L. J. Sham // *Phys. Rev.* -1965. -V140. -P. A1133.
166. Physics of atoms and molecules / B.H. Bransden and C.J. Joachain – New York: Prentice Hall, 2003. – 286 p.
167. Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory / C. N. Berglund; W. E. Spicer // *Physical Review.* -1964. -V. 136. № 4A. -P. 1030-1044.
168. Особенности структуры наночастиц / С. Г. Овчинников, Б. А. Гижевский, Ю. А. Котов // *Физика твердого тела.* – 2007. – №49. – С. 1061–1065.
169. Свойства полупроводниковых оксидов меди сформированных на сплавах Cu-Au / С. Н. Грушевская, Д. С. Елисеев, С. В. Ганжа // *Конденсированные среды и межфазные границы.* –2013. –Том 15. –№ 3. –С. 253–265.
170. Observation of Charge Stripes in Cupric Oxide / [X. G Zheng, C.N. Xu, Y. Tomokiyo]. // *Physical Review Letters.* -2000. – Том.85. –№ 24. –С.5170–5173.

171. C-axis oxygen in copper oxide superconductors / A. Manthiram, X. X. Tang, J. B. Goodenough. // *Physical Review B* 42. – 1990. – №1. – С.138-149.
172. Band structure and phase stability of the copper oxides Cu_2O , CuO , and Cu_4O_3 / M. Heinemann, B. Eifert, C. Heiliger // *Physical Review B*. –2013. – №87. – С. 115111–115116.
173. Formation of copper oxide surface structures via pulse injection of air onto $\text{Cu}(111)$ surfaces / L. C. Perez, C. Surgers, H. Lohneysen // *Physical Review B*. – 2012. – №85. – С. 035434–035441.
174. Atom-specific forces and defect identification on surface-oxidized $\text{Cu}(100)$ with combined 3D-AFM and STM measurements / M. Z. Baykara, U. D. Schwarz // *Physical Review B*. –2013. –№87. – С. 155414–155419.
175. Оптические свойства поверхностного слоя на меди / В.А. Губанов, Л.Ю. Мельниченко, И.А. Шайкевич // *Поверхность*. –2001. –№11. – С. 82-85.
176. *Electronic Properties of Non-Crystalline Materials* / N.F. Mott, E.A. Davis – Oxford: Oxford University Press, 1979. – 590 с.