

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

Розуван Тамара Станіславівна

УДК 535.016

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

01.04.05 – оптика, лазерна фізика

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на фізичному факультеті Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Поперенко Леонід Володимирович
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, завідувач кафедри оптики

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Ушенко Олександр Григорович
Інститут фізико-технічних та комп'ютерних наук
Чернівецького національного університету
імені Юрія Федьковича,
завідувач кафедри оптики та
видавничо-поліграфічної справи

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Стронський Олександр Володимирович
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова
НАН України, завідувач відділу фізики
оптоелектронних приладів

Захист відбудеться «25» вересня 2017 р. о 14 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.23 в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка за адресою: 03680, м. Київ, проспект акад. Глушкова 2, корп. 1, ауд. 500.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці ім. М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01033, м. Київ, вул. Володимирська, 58, зал №12.

Автореферат розісланий 12 червня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.23
доктор фізико-математичних наук, професор



Семенько М.П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним з напрямків сучасної оптики, що активно розвивається, є напрям, що пов'язаний з дослідженням нанооб'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. Такі задачі нанотехнологічного підходу пов'язані з вивченням нових матеріалів на атомному та молекулярному рівнях, де відбуваються суттєві зміни фізичних властивостей таких матеріалів, що в свою чергу приводить до виникнення нових фізичних явищ.

З точки зору класичної оптики такого типу дослідження мають дві фундаментальні особливості. По-перше, враховуються розміри наноструктур, які на декілька порядків менші від довжини хвилі падаючого світла, що ставить задачу подальшого розвитку певних оптичних підходів для описання взаємодії світла і речовини. По-друге, розглядається взаємодія електромагнітної хвилі з металом чи напівпровідником і індуковані нею носії електричного заряду у просторово локалізованих об'ємах того ж самого порядку малості, як і де-Бройлівська довжина хвилі. Це автоматично приводить до врахування квантово-механічних явищ (наприклад, тунельний ефект), які можуть кардинально змінювати фізичні параметри поверхні.

Оптичні втрати та неможливість модулювати оптичні сигнали на нанорозмірному рівні призвели до активного розвитку оптики плазмонів, а також дослідженню різноманітних атомних структур для подальшого використання в схемах з модуляцією світла. Такі наноструктуровані матеріали з видозміненою за допомогою температурних, електричних, магнітних чи оптичних впливів поверхнею можуть мати динамічно контрольовані оптичні властивості. Взаємодія світла з речовиною в таких системах приводить до вищого енергетичного виходу люмінесценції, Раманівських та нелінійно-оптичних процесів. Це дозволяє конструювати високочутливі оптичні детектори та приймачі світла для оптичних камер з високою просторовою роздільною здатністю, а також реалізувати більш ефективні механізми перетворення енергії між електричним струмом та світлом.

Для глибокого вивчення комплексних наносистем потрібно використовувати сучасні експериментальні методики. Фактично прогрес в розвитку наноматеріалів вимагає паралельного розвитку і вдосконалення сучасних оптичних методик і обладнання. В першу чергу це стосується спектральної еліпсометрії- фундаментальної оптичної методики, яка дозволяє визначати дисперсію густин квантовомеханічних станів зразків, досліджуючи зміну поляризаційних властивостей відбитого від поверхні світла. Принципи

іншої сучасної методики- скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) базуються на квантовомеханічному підході до розповсюдження електронів поблизу поверхні, що в свою чергу дозволяє вивчати атомарну структуру зразка, а також просторовий розподіл електронної густини на поверхні.

На даний момент, незважаючи на велику кількість публікацій з даної тематики, оптичні властивості наноструктурованих поверхонь є вивченими недостатньо. Дослідження спектральних еліпсометричних залежностей у поєднанні з дослідженням поверхні за допомогою скануючої тунельної мікроскопії є дієвим засобом вивчення дисперсійних залежностей густин електронних станів та встановлення енергетичних схем складних структур сформованих на 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 та 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 сталей графену дозволять оптимізувати коефіцієнт пропускання тонкої плівки графену, яка складатиме основу при конструюванні удосконаленого прозорого дисплею для комп'ютерів.

Особистий внесок здобувача. Основні результати [1-11], що наведені в дисертаційній роботі були отримані здобувачем самостійно. 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, Мукачево, 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 у фахових виданнях (з них 5 статей у виданнях, які входять до наукометричних баз даних) 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, у тому числі: основний текст- 89 сторінок, список використаних джерел- 16 сторінок. Дисертація включає в себе 49 рисунків та список використаних джерел з 176 найменувань у тому числі 164 латиницею.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовується актуальність теми, вибір напрямку та методів досліджень, формулюються мета та задачі дисертаційної роботи, відображаються 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 структури та морфології наноутворень на їх поверхні і є недостатньо вивченими з фізичної точки зору. При дослідженні оптичних властивостей таких структур потрібно застосовувати комплексний підхід, в якому разом з дослідженнями власне спектральних властивостей структур треба використовувати дані допоміжних експериментальних методів таких як СТМ.

Дослідження графену як правило є тісно пов'язаними з дослідженнями інших алотропів вуглецю (в т.ч. нанотрубок). Фізичні властивості графену можуть залежати від його будови (двошарові та багатошарові графени) а також від підкладки, на якій він вирощується.

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

З аналізу літературних даних випливає, що оксидація поверхні міді на атомному рівні ще не до кінця вивчена і зрозуміла. В той же час процеси наноструктуризації поверхні міді під дією кисню є надзвичайно важливими для оптичних застосувань, оскільки мідь має важливе значення для сьогоденної індустрії та науки.

У **другому розділі** описано обрані експериментальні методики. Наведено опис експериментальної установки для дослідження оптичних сталих $n(\omega)$ і $k(\omega)$. Для реєстрації оптичної провідності і оцінки густини електронних станів зразків [1*] в дисертаційній роботі проводились спектральні еліпсометричні вимірювання за схемою Бітті. Експерименти на даній установці могли проводитись в широкому спектральному діапазоні- ультрафіолетовій, видимій та ближній інфрачервоній ділянках оптичного спектру.

Також наведено опис експериментальної установки для проведення скануючої тунельної, атомно-силової та магнітно-силової мікроскопії наноструктур. Просторова роздільна здатність атомно силових мікроскопій не перевищувала 30 нанометрів. В той же час експерименти за допомогою скануючої тунельної мікроскопії могли проводитись з просторовою роздільною здатністю в долі ангстрем. Така висока роздільна здатність дозволяла прямо визначати кристалічну будову досліджуваних поверхонь.

У розділі описано методику квантовомеханічних обчислень параметрів молекул на основі наближених розв'язків стаціонарного рівняння Шредінгера. При обчисленнях використовувались послідовні варіаційні методики розв'язку з базисними функціями отриманими у вигляді розв'язку рівняння Шредінгера по методиці Хартрі-Фока [2*]. Кожне подальше наближення варіаційного методу приводило до зменшення похибки у визначенні енергій і густин електронних станів окремих молекул і надкомірок кристалів. Фактично похибка обчислених значень енергій не перевищувала 0.05 еВ.

У третьому розділі розглянуто оптичні і структурні властивості наноструктурованих утворень вуглецю, а саме - вуглецевих нанотрубок, графенів та піролітичного графіту. Скануюча тунельна мікроскопія напівпровідникових вуглецевих нанотрубок виявила суттєві особливості структури контакту нанотрубка-металева підкладка [2]. По-перше, це наявність інтерфейсного шару нанотрубка-метал з хвильовими функціями змішаного квантового стану, які відображають симетрію нанотрубки. Інтерфейсний шар характеризується змішаними квантово-механічними станами атомів вуглецю і міді, які знаходяться на невеликій відстані. Він може існувати тільки в околі точки дотику нанотрубки до підкладки. По-друге, роздільна здатність зареєстрованого профілю інтерфейсного шару є меншою в порівнянні з оточуючими частинами поверхні мідної підкладки. Зменшення роздільної здатності пояснюється збільшенням де-Бройлівської довжини хвилі тунельованих електронів з проміжку інтерфейсного шару. Також були зареєстровані смуги на краях нанотрубки у вигляді контрастної лінії з перерозподілом інтенсивностей, що є наслідком проходження де-Бройлівських хвиль в околі краю нанотрубки. Фаза хвиль може зазнавати впливу крайових ефектів, що і призводить до появи смуги на зразок дифракційної структури при проходженні світла поблизу прямого краю нанотрубки.

Дані спектральної еліпсометрії, які вказують на наявність електронних станів у спектральному діапазоні 1.2 та 4eV добре корелюють з експериментальними результатами [3*]. 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.

Для детального аналізу проходження де-Бройлівських хвиль електронів через наноб'єкти було запропоновано новий розв'язок стаціонарного рівняння Шредінгера для вільного електрону у параксіальному наближенні [3]. При цьому хвильова функція електрону має криву профіля просторового розподілу її амплітуди у вигляді Гаусівської хвилі. Як наслідок даного підходу, отримано нове базове співвідношення для просторової роздільної здатності скануючої тунельної мікроскопії

$$\Delta x = \frac{4\lambda D}{\pi l} \quad (1)$$

де λ - це довжина хвилі де-Бройля, D - діаметр наноб'єкта (нанотрубки), а l - довжина електричного контакту нанотрубка-підкладка. Фактично співвідношення (1) є більш детальним формулюванням квантово-механічного принципу невизначеності для руху електронів у параксіальному наближенні.

В результаті даного підходу можлива реєстрація атомної структури вуглецевих нанотрубок з різним типом провідності. На рис. 1 приведений результат сканування напівпровідникової вуглецевої нанотрубки з атомною просторовою роздільною здатністю. Просторова роздільна здатність вимірів становила 0.06 нанометрів. Оскільки різниця між електричною провідністю нанотрубки і мідної підкладки є дуже суттєвою, це призводить до тунелювання

електрону з зони контакту нанотрубка-підкладка. На рис.1 можна розрізнити гексагональну структуру поверхні нанотрубки. Зони підкладки і нанотрубки мають однакову яскравість, що вказує на тунелювання електронів саме з зони електричного контакту підкладка-нанотрубка.

Для металевих нанотрубок структури в зоні нанотрубки мають підвищену яскравість, тому що електрони тунелювались з верхньої частини металевої нанотрубки. Структура в зоні нанотрубки має меншу просторову роздільну здатність порівнюючи з структурою підкладки, що пояснюється аналізом проходження де-Бройлівських хвиль електрону через нанотрубку на основі співвідношення (1).

Спектрально-еліпсометричні дослідження кристалів графену на мідній плівці (рис.2) показали, що дисперсійні криві (рис.3) для тонкого шару графену



— 2 нм

Рис. 1. Скануюча тунельна мікроскопія напівпровідникової нанотрубки. Просторова роздільна здатність 0.06 нм.

на мідній підкладці є подібними для спектральних характеристик графіту [6, 10]. Коефіцієнт 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 в плівці графену індуковане плазмонними коливаннями в наноструктурованих поверхневих шарах міді [4*]. Обчислення на рис.3 проводились з урахуванням багатопроменевої інтерференції світлової хвилі в тонких плівках [11]. Скануюча тунельна мікроскопія графену, проведена з атомною просторовою роздільною здатністю вказує на вертикальну орієнтацію кристалічної ґратки графену. Просторовий період зареєстрованої кристалічної ґратки дорівнював 0.63 нанометри, що приблизно становить довжину одного з примітивних

векторів кристалічної ґратки графіту.

Дослідження поверхні піролітичного графіту зареєструвало наноструктури у вигляді терасних сходинок (рис.4) [5*]. Сходинки утворились внаслідок розриву на поверхні графіту і фактично є лінійними нанооб'єктами на атомній площині графіту. Поперечні розміри такого утворення на два порядки менші від довжин хвиль видимого світла. Тому при відбитті світла від поверхні графіту з сукупністю таких лінійних нанооб'єктів, з однієї сторони, ми маємо знехтувати дифракційними ефектами. В той же час, така наноструктурована плоска поверхня графіту з великою поверхневою концентрацією наноструктур

не еквівалентна ідеальній площині і має оптичні властивості, відмінні від властивостей ідеальної площини [7].

Високоорієнтований піролітичний графіт демонструє анізотропію еліпсометричних параметрів. Кутові азимутальні залежності азимута відновленої поляризації (рис.5) 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. Шість максимумів на азимутальних залежностях еліпсометричних параметрів рис.5 є наслідком $R\bar{3}m$ гексагональної просторової групи симетрії кристалічної ґратки графіту. Також, залежності

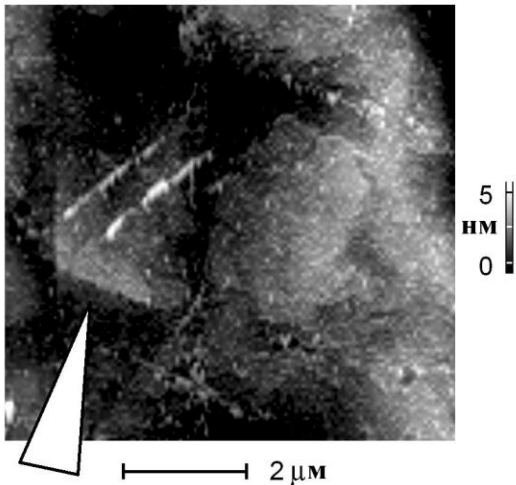


Рис. 2. Скануюча тунельна мікроскопія графену на мідній плівці. Просторова роздільна здатність 40 нм, ромбовидний кристал графену позначений стрілкою.

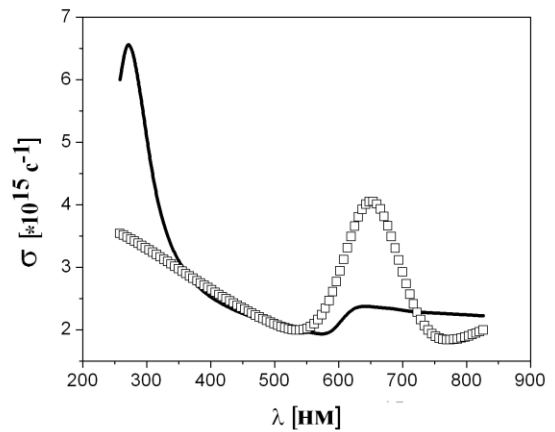


Рис. 3. Дисперсійні криві обчисленої оптичної провідності для графену на мідній підкладці (\square) і експериментальні дані для графіту (—).

рис.5 є асиметричними відносно осі з напрямком вздовж кутів 40° , 230° . Асиметрія була проаналізована за допомогою знаходження чисельних розв'язків рівнянь Максвелла при падінні плоскої електромагнітної хвилі і наведених нею струмів в сходинках з ідеальною провідністю для p - і s -компонент світлової хвилі.

Четвертий розділ присвячено дослідженню оптичних властивостей наноструктурованих поверхонь кремнію, хрому та оксидів на поверхні міді.

В роботі були проведені еліпсометричні дослідження наноструктурованої поверхні кремнію, яка утворювалась після хімічного травлення пластинки кремнію. Дослідження за допомогою скануючої тунельної мікроскопії виявили систему впорядковано розташованих наноострівців з розмірами порядку десяти нанометрів. Профіль поверхні після травлення з шорсткістю не більше десяти нанометрів давав можливість проводити спектральні еліпсометричні вимірювання, оскільки висоти нерівностей були на два порядки меншими довжин хвиль видимого світла. Бокові сторони наноострівців формують упорядковані прямі лінії довжиною в декілька мікрон. Ці лінії на поверхні можуть відображати особливості кристалічної ґратки, а саме границі виходу країв витравлених пірамідальних утворень на поверхню.

Наші дослідження вказують, що обчислення на основі даних еліпсометрії без врахування інтерфейсних шарів на протравленому кристалі кремнію з наноутвореннями, приводять до відмінних значень оптичних констант для кристалічного кремнію. Експериментальні дані добре узгоджуються з літературними даними при використанні формули Ейрі [6*] для моделі двох шарів на поверхні кремнію, один з яких відповідає за шар продуктів хімічних реакцій на поверхні, а інший за шорсткість. Товщина нижнього шару обчислена з використанням еліпсометричних даних, яка характеризує шорсткість зразка рівна 4.5 нм співпадає з даними вимірювань за допомогою скануючої тунельної мікроскопії. Використовуючи моделі Максвела-Гарнета і Бругемана було обчислено питомий вміст кремнієвих частинок в шарі який характеризує шорсткість.

В роботі були проведені спектрально еліпсометричні дослідження зразків монокристалів та полікристалів хрому. Результати вимірів з монокристалічним і полікристалічним хромом з використанням магнітносилової і скануючої

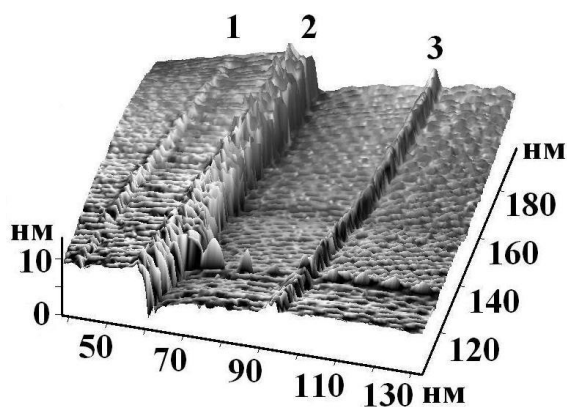


Рис. 4. Скануюча тунельна мікроскопія сходинок на поверхні графіту. Просторова роздільна здатність 0.5нм.

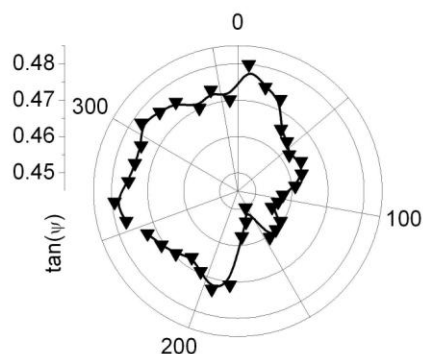


Рис. 5. Азимутальні залежності тангенса азимута відновленої поляризації при довжині хвилі світла 546.1 нм. Кут падіння світла на графіт 75° .

тунельної мікроскопії продемонстрували, що нанорозмірні характеристики поверхонь зразків можуть змінюватись [1]. Просторовий розподіл магнітної сили на поверхні полікристалічного хрому не є постійною величиною, що є вказівкою на магнітну наноструктуру поверхні досліджуваного зразка. Цей неоднорідний розподіл магнітного поля вздовж поверхні може бути пояснено неоднорідними граничними умовами для контакту поверхневих нерегулярних утворень для полікристалічного хрому, таких як нанокристали або тераси на поверхні розділені сходишками. В результаті орієнтація спінів на поверхні хрому біля вказаних меж може змінювати її антиферомагнітне впорядкування. Магнітносилова і скануюча тунельна мікроскопія монокристалічного хрому показала, що профіль просторового розподілу магнітних сил на поверхні зразка є ідеальною площиною в межах експериментальної похибки.

Для проведення чисельних розрахунків неколінеарного методу функціоналу густини (враховуючи спін електрона) ми включаємо доданок в гамільтоніан з врахуванням магнітного поля для двох хвильових функцій для електронів зі спінами ввєрх і вниз відносно осі координат. Квантовомеханічні

обчислення, проведені з використанням методу функціоналу густини для надкомірок хрому, виявили різні розподіли густин електронних станів для різного впорядкування спінів. Як наслідок, не антиферомагнітне впорядкування може бути більш енергетично вигідним в деяких точках на поверхні хрому (структурування на контактах нанокластерів). Результати спектрально еліпсометричних вимірів підтверджують нанорозмірну природу даних явищ. Антиферомагнітні нанорозмірні ефекти в хромі можуть грати важливу роль в спітронних нанопристроях.

В роботі були проведені дослідження та аналіз просторового розподілу

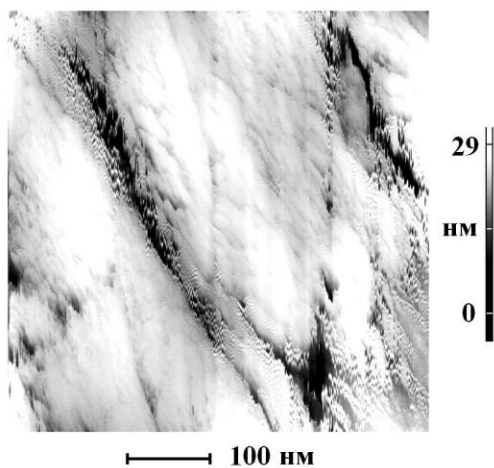


Рис. 6. Скануюча тунельна мікроскопія nanoострівців окисленої міді. Просторова роздільна здатність 1 нм. Темний колір оксидних кластерів вказує на їх низьку електричну провідність. Видні просторово неоднорідні інтерфейсні шари метал-діелектрик на границях кластерів

густини електронних станів та дисперсійних кривих окисдованих нанокластерів на поверхні міді [5]. На рис. 6 приведені дані вимірювання окисдованої поверхні міді за допомогою скануючої тунельної мікроскопії. З рисунку видно, що нанооксидація відбувається вздовж прямих ліній, які на початковій стадії оксидації визначались положенням атомних площин кристалічної ґратки міді. Ділянки окисдованої міді утворюють примітивну ромбовидну структуру.

З рисунків видно, що нанокластер оксиду на поверхні міді складається з двох областей. Центр заповнений напівпровідниковими оксидами міді. Оскільки електрична провідність оксидів набагато нижча від електричної провідності міді, тому зареєстровані при вимірах електрони проходять через окисдований кластер у тунельному режимі. Це проявляється у більш темному кольорі острівців оксидації. Інтерфейсна область границі кластерів з міддю

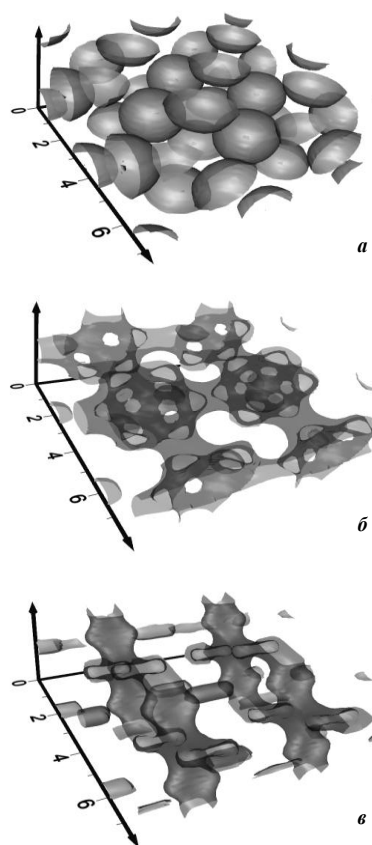


Рис. 7. Обчислений просторовий розподіл електронної густини на рівні Фермі в нанокмірках: а – Cu; б – Cu_2O ; в – CuO. Поділки на осях в ангстремах.

характеризується рихлою структурою [7*] в порівнянні з оточуючими областями мідної підкладки.

Це корелює з розрахунками за методом функціоналу густини (рис.7), які показали, що заміщення атомами кисню атомів міді призводить до рихлого просторового розподілу хвильових функцій, а також до замивання країв щільності в розподілах густин електронних станів. Останнє може бути інтерпретоване з точки зору фізики твердого тіла для аморфних тіл і може відповідати за суттєву електричну провідність таких утворень. З практичної сторони, 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.

б. 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 ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.

- 1*. Оптические свойства металлов. / А.В. Соколов. -Москва: Издательство физико-математической литературы, 1961. -464 с.
- 2*. Essentials of Computational Chemistry / С. J. Cramer. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2002. -412pages.
- 3*. 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.
- 4*. 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.
- 5*. 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.
- 6*. Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф. М.: Наука, 1970. - 855с.
- 7*. Atom-specific forces and defect identification on surface-oxidized Cu(100) with combined 3D-AFM and STM measurements / M. Z. Baykara, U. D. Schwarz // Physical Review B. –2013. –№87. – С. 155414–155419.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ АВТОРОМ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Rozouvan T. Magnetic nano-ordering in polycrystal and monocrystal chromium/ Rozouvan T., Poperenko L., Yurgelevich I. [et al.] //Functional materials. -2014. -21. -№.4. -P.388-393.
2. Rozouvan T. Carbon molecules on a copper substrate/ Rozouvan T., Shaykevich I., Rozouvan S. //Nano Hybrids. -2014. -v.8. -P.1-14.
3. Rozouvan T. Spatial resolution of scanning tunneling microscopy/ Rozouvan T., Poperenko L., Shaykevich I. [et al.] //Functional Materials. -2015. -22. -№.3. -P. 365-369.
4. Rozouvan T.S. Influence of the surface roughness and oxide surface layer onto Si optical constants measured by the ellipsometry technique/ Rozouvan T.S., Poperenko

- L.V., Shaykevich I.A. //Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. -2015. -V. 18. -N 1. -P. 26-30.
5. Розуван Т.С. Наноокислення міді / Розуван Т.С., Шайкевич І.А., Розуван С.Г. // Вісник Київського Університету Серія: Фізико-математичні науки. – 2015. - В. 1. - С. 219-222.
6. Rozouvan T.S. Optical properties of graphene film growing on a thin copper layer / Rozouvan T.S., Poperenko L.V., Kravets V.G. [et al.] //Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. -2016. -V. 19. -N 1. -P. 57-61.
7. Розуван Т.С., Оптична анізотропія наноструктурованої поверхні піролітичного графіту. / Розуван Т.С., Поперенко Л.В., Шайкевич І.А. [та ін.] // Вісник Київського Університету Серія: Фізико-математичні науки. – 2016. - В. 1. - С. 189-193.
8. Rozouvan T., Poperenko L., Shaykevich I. Ellipsometric and scanning tunneling microscopy studies of nanoislands on Si substrate //Optics and High Technology Material Science SPO, 2014, 23-26 жовтня 2014 року, Київ, Україна.
9. Rozouvan T., Poperenko L., Shaykevich I. Ellipsometry of etched crystal silicon surface міжнародна школа-семинар //Spectroscopy of molecules and crystals”, 27 вересня – 4 жовтня 2015 року, Мукачєво, Україна.
10. Rozouvan T., Poperenko L., Kravets V. [et al.] Determining the crystal structure of carbon allotropes. 16-а міжнародна наукова конференція молодих вчених //Optics and High Technology Material Science SPO 2015”, 22-25 жовтня 2015 року, Київ, Україна.
11. Rozouvan T., Kravets V., Melnichenko L. [et al.] Spectroellipsometric studies of surface polaritons excitation in graphene thin film deposited on copper substrate. 17-а міжнародна наукова конференція молодих вчених //Optics and High Technology Material Science SPO 2015”, 27-30 жовтня 2016 року, Київ, Україна.

АНОТАЦІЯ

Розуван Т.С. Оптичні властивості поверхневих наноструктурованих шарів з різним типом провідності. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.05 – оптика, лазерна фізика. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2016.

В дисертації проведено комплексне дослідження (оптичне, атомно-силове, тунельно-мікроскопічне та теоретичне) вуглецевих наноструктур та поверхневих наноструктур для міді, хрому і кремнію. Показано, що форма наноструктур впливає на оптичні і інші фізичні властивості досліджених об'єктів, в тому числі приводять до оптичної анізотропії наноструктурованої поверхні. При цьому доведено, що навіть при нанотовщинах поверхневого шару на металах і напівпровідниках не можна при визначенні їх оптичних сталих користуватися класичними формулами металооптики, а необхідно користуватися формулами, які враховують наявність поверхневого шару.

Встановлено, що плазмові коливання електронів в металі значно впливають на оптичну провідність графену, нанесеного на мідну поверхню, в районі власної смуги поглинання графіту. Оптична провідність графену в цій смугі різко збільшеться.

Вперше виявлено, що де-Бройлівські хвилі вільних електронів на поверхні провідних тіл розповсюджуються у вигляді хвиль з Гаусівським профілем інтенсивності. Це приводить до більш детального формулювання квантово-механічного принципу невизначеності, який встановлює величину просторової роздільної здатності вимірів скануючої тунельної мікроскопії. Виявлено вплив квантовомеханічних процесів, пов'язаних з проходженням де-Бройлівських хвиль електронів, на дисперсію густин електронних станів наноструктурованих поверхонь. В роботі вперше експериментально зареєстровані металеві та напівпровідникові вуглецеві нанотрубки та їх атомна структура.

Ключові слова. Поверхневі наноструктури, еліпсометрія, скануюча тунельна мікроскопія.

АННОТАЦІЯ

Розуван Т.С. Оптические свойства поверхностных наноструктурированных слоев с разным типом проводимости. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика, лазерная физика. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, Киев, 2016.

В диссертации произведено комплексное исследование (оптическое, атомно-силовое, тунельно-микроскопическое и теоретическое) карбоновых и поверхностных наноструктур для меди, хрома и кремния. Показано, что форма наноструктур влияет на оптические и другие физические свойства исследуемых объектов, в том числе приводит к оптической анизотропии наноструктурированной поверхности.

Доказано, что даже при нанотолщинах поверхностного слоя на металлах и полупроводниках, нельзя при определении их оптических постоянных пользоваться классическими формулами металлооптики, а необходимо использовать формулы, которые учитывают существование поверхностного слоя. Экспериментальные данные хорошо согласуются с литературными данными при использовании формулы Эйри для модели двух слоев на поверхности кремния один из которых отвечает за слой продуктов химических реакций на поверхности, а другой за шероховатость. Толщина нижнего слоя, вычисленная с использованием эллипсометрических данных, которая характеризует шероховатость образца совпадает с данными измерений с помощью сканирующей туннельной микроскопии. Используя модели Максвелла-Гарнета и Бругемана, было вычислено удельное содержание кремниевых частичек в слое, который характеризует шероховатость.

Показатель поглощения тонкой пленки графена, а также дисперсионные кривые оптической проводимости имеют сильную полосу поглощения. Найдено, что плазменные колебания электронов в металле значительно влияют на оптическую проводимость графена, нанесенного на медную поверхность, в районе этой собственной полосы поглощения графита в области длины волны света 650нм. Индуцированная ближним полем или плазмонными колебаниями в наноструктурированных поверхностных слоях меди, оптическая проводимость графена в этой полосе резко возрастает.

Впервые найдено в параксиальном приближении решение стационарного уравнения Шредингера для свободного электрона. Установлено, что де-Бройлевские волны свободных электронов на поверхности проводящих тел распространяются в виде волн с Гауссовским профилем интенсивности. Это приводит к более детальной формулировке квантово-механического принципа неопределенности, который определяет величину пространственного разрешения измерений сканирующей туннельной микроскопии. Найдено влияние квантовомеханических процессов, связанных с прохождением де-Бройлевских волн электронов, на дисперсию плотности электронных состояний наноструктурированных поверхностей. В работе впервые экспериментально зарегистрированы металлические и полупроводниковые карбоновые нанотрубки и их атомная структура.

Исследование поверхностей монокристаллического и поликристаллического хрома с использованием магнитносиловой и сканирующей туннельной микроскопии продемонстрировали, что наноразмерные характеристики поверхностей образцов могут изменяться. Поликристаллический хром демонстрирует неоднородное распределение магнитного поля вдоль поверхности. В результате ориентация спинов на поверхности хрома может изменять их антиферромагнитное упорядочивание. Квантовомеханические вычисления проведенные с использованием метода функционала плотности для ячеек хрома показали разные распределения плотностей электронных состояний при разном упорядочивании спинов. Результаты спектрально эллипсометрических измерений подтверждают наноразмерную природу данных явлений.

Исследования полированных медных образцов с использованием сканирующей туннельной микроскопии свидетельствуют, что с временем либо под влиянием высокой температуры на поверхности образуются нанокластеры окислов меди. Размещение нанокластеров, а также их неоднородная структура указывает на двухфазную оксидацию поверхности меди, при которой первая фаза оксидации имеет сравнительно большую электрическую проводимость и образуется, например, в местах выхода атомных плоскостей на поверхность. Оксиды меди образуют следующую фазу оксидации с изменением кристаллической решетки на типичную для соединений Cu_2O и CuO . Численные расчеты за методом функционала плотности показали, что замещение атомами кислорода атомов меди приводит к рыхлому

пространственному распределению волновых функций, а также к замытию краев щели в распределениях плотностей электронных состояний.

Ключевые слова. Поверхностные наноструктуры, эллипсометрия, сканирующая туннельная микроскопия.

ABSTRACT

Rozouvan T.S. Optical properties of nanostructured surface layers with different electrical conductivity. – Manuscript.

Thesis for the Candidate's of Science degree (Physics and Mathematics), field 01.04.05 – Optics, Laser physics. – Kyiv Taras Shevchenko National University, Kyiv, 2016.

Complex research (optics, atomic-force microscopy and theoretical) of carbon and surface nanostructures for copper, chromium and silica was conducted during thesis work. It was shown nanostructures forms influences onto optical and others physical properties of studied objects and also results in optical anisotropy of the nanostructured surface. It was proven also, one has to take into consideration surface layers even if it have nanoscopic thicknesses rather than to use exclusively metalloptics classical relationships.

It was found Plasmon electron oscillations in metal significantly influence onto graphene optical conductivity, which was deposited on a copper surface in graphene main absorption band spectral region. Graphene optical conductivity in the region increases drastically.

It was found propagating de Broglie waves of free electrons on the conducting surface have Gauss function profile of its intensity. It results in more detailed quantum-mechanical uncertainty principle, which determines spatial resolution of scanning tunneling microscopy measurements. The related to de Broglie waves propagation quantum mechanical processes influence the electron density of states distribution for nanostructured surfaces. Conductor and semiconductor carbon nanotubes and its structure were experimentally registered in this work.

Key words. Surface nanostructures, ellipsometry, scanning tunneling microscopy.