

ДИНАМИКА ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ С₆₀ В МОНОСЛОЙНОЙ ПЛЕНКЕ ФУЛЛЕРЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ WO₂/W(110) ВБЛИЗИ ВРАЩАТЕЛЬНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

С. И. Божко^{a,b}, Е. А. Левченко^c, В. Н. Семенов^a, М. Ф. Булатов^d, И. В. Швец^b*

^a Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

^b Centre for Research on Adaptive Nanostructures and Nanodevices (CRANN), School of Physics,
Trinity College Dublin, Dublin 2, Ireland

^c Астраханский государственный университет
414056, Астрахань, Россия

^d Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности
119017, Москва, Россия

Поступила в редакцию 22 сентября 2014 г.

При помощи сканирующей тунNELьной микроскопии проведены исследования динамики вращения молекул С₆₀ в монослойных пленках фуллерена выращенных на поверхности WO₂/W(110). Вблизи температуры вращательного фазового перехода обнаружено образование кластеров молекул, обладающих большой амплитудой либронных колебаний. Определены энергетические параметры, определяющие изменение ориентации молекулы: разность энергий между ближайшими минимумами энергии молекул С₆₀ в зависимости от ее ориентации (30 мВ) и высота потенциального барьера между ними (610 мВ). Результаты обсуждаются в рамках приближения теории среднего поля.

DOI: 10.7868/S0044451015050109

1. ВВЕДЕНИЕ

Естественным пределом миниатюризации устройств современной молекулярной электроники являются элементы на базе одиночных молекул. С момента открытия фуллерена С₆₀ значительное внимание было уделено разработке электронных приборов и сенсоров, базирующихся на С₆₀ [1]. Это, в частности, связано с тем, что в плотноупакованных двумерных пленках С₆₀ связь между соседними молекулами слабая, что может служить основой для создания приборов со сверхвысокой плотностью элементов. Основное требование к работоспособности таких элементов — стабильность их работы. Одна из возможных причин проявления нестабильности в таких системах — возникновение шума, вызванное механическим смещением молекул С₆₀ относительно электродов элемента [2, 3]. Для модели-

рования простейших элементов молекулярной электроники успешно используется сканирующая тунNELьная микроскопия/спектроскопия (СТМ/СТС). В СТМ/СТС-экспериментах модель элемента молекулярной электроники представлена в виде молекулы С₆₀, расположенной в тунNELьном зазоре между зондом СТМ и проводящей поверхностью. При помощи СТМ/СТС было показано, что механическое смещение центра масс молекулы С₆₀ между двумя локальными минимумами энергии в тунNELьном зазоре проявляется в виде телеграфного шума в тунNELьном токе [3].

Вследствие симметрии расположения атомов углерода и отклонения формы С₆₀ от идеальной сферической, молекула С₆₀ обладает вращательными степенями свободы. Вращение молекул С₆₀ относительно центра масс также проявляется в виде дополнительного шума в тунNELьном токе [4]. Вращение С₆₀ определяет физические свойства соединений С₆₀, кластеров, двумерных пленок и трехмерных кристаллов [5–7]. В кристаллах и тонких пленках

*E-mail: bozhko@issp.ac.ru

C₆₀ наблюдаются вращательные фазовые и кинетические переходы [8, 9]. При комнатной температуре молекулы кристалла C₆₀ образуют ГЦК-решетку, в которой каждая молекула вращается вокруг своего центра масс. Период обращения одиночной молекулы составляет порядка 3 пс [10]. При понижении температуры, при 260 К наблюдается вращательный фазовый переход, вращение молекул прекращается, происходит упорядочивание ориентации молекул, приводящее к переходу от ГЦК-решетки (группа симметрии *Fm3m*) к простой кубической [11–13] (группа симметрии *Pa3*).

Вращательный фазовый переход наблюдался в тонких пленках C₆₀ (толщина 80 нм) на поверхности GaAs(111) [14]. В этом случае температура фазового перехода оказалась на 20 К ниже, чем в чистом кристалле C₆₀. Однако в монослойных пленках C₆₀ на поверхности WO₂/W(110) фазовый вращательный переход наблюдается при той же температуре ($T = 260$ К), что и в чистом кристалле C₆₀ [8]. Параметры, при которых происходит вращательный фазовый переход, определяются кристаллическим полем окружающих молекул [15, 16] и, в случае тонких пленок, взаимодействием с подложкой. Исследование динамического поведения отдельных молекул C₆₀ в тонких монослойных пленках является одной из наиболее интересных задач. На данный момент эта область практически не исследована.

В данной работе представлены результаты исследования динамики перехода индивидуальных молекул между различными состояниями, обусловленными изменением ориентации молекул. СТМ/СТС-эксперименты проводились в интервале температур 78–320 К на ультратонкой пленке C₆₀, выращенной на поверхности WO₂/W(110). Показано, что энергетические параметры, определяющие динамику переключения индивидуальных молекул, находятся в согласии с параметрами, полученными из характеристик вращательных переходов [8].

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

СТМ/СТС-исследования проводились на сверхвысоковакуумном сканирующем туннельном микроскопе производства Createc. Давление остаточных газов в камере СТМ составляло $4 \cdot 10^{-11}$ Торр. В качестве зондов СТМ использовались вольфрамовые иглы, полученные в процессе перетравливания монокристаллических заготовок размером $0.3 \times 0.3 \times 10$ мм³. Длинная сторона заготовки была ориентирована вдоль кристаллографического направления [001] [17]. Заготовки для СТМ-игл и под-

ложки W(110) были вырезаны из монокристаллических слитков вольфрама диаметром 10 мм и длиной 100 мм. Монокристаллы вольфрама были выращены методом электронно-лучевой зонной плавки из расплава. Скорость роста монокристаллов составляла 2 мм/мин, интегральный уровень чистоты составлял 99.95 %.

Трехслойная структура O–W–O формировалась на поверхности W(110) путем отжига образца в атмосфере кислорода ($P = 10^{-6}$ мбар) при температуре 1300 К [18]. Структура поверхности WO₂/W(110) контролировалась при помощи дифракции медленных электронов и СТМ. Поверхность образца была покрыта моноатомными ступенями. Ширина ступени составляла примерно 50 нм. Ультратонкая пленка оксида вольфрама на поверхности террас образовывала ряды шириной 24.5 ± 1.2 Å вдоль направления {337} [18]. Тонкая пленка C₆₀ осаждалась на поверхность оксида вольфрама термическим напылением. Температура подложки составляла 300 К. СТМ/СТС-эксперименты проводились в интервале температур 78–320 К. Сканирующий туннельный микроскоп охлаждался до 78 К, и образец загружался в охлажденный узел сканирования. Для изменения температуры образца нагревался весь узел сканирования СТМ. Через 15–20 ч после включения нагрева температура узла сканирования стабилизировалась с точностью до 0.1 К. Температурный дрейф составлял не более 1 Å/мин. При каждой конкретной температуре для калибровки сканера СТМ использовались известные геометрические параметры рядов оксида и моноатомных ступенек на поверхности образца.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Мономолекулярная пленка C₆₀ на поверхности WO₂/W(110) была самоорганизована в гексагональную плотноупакованную структуру [19]. Расстояние между ближайшими молекулами составляло 9.5 ± 0.5 Å.

При низких температурах ($T < 220$ К) на СТМ-изображениях молекул C₆₀ видна структура молекулярных орбиталей [8], подобная той, которая проявляется у молекул, указанных черными стрелками на рис. 1a,b. Это свидетельствует о том, что при низких температурах все молекулы статичны. При $T_c = 260$ К происходит фазовый вращательный переход. Выше этой температуры все молекулы вращаются с большой угловой скоростью, вследствие чего на СТМ-изображениях молекул более не проявляется структура молекулярных орбиталей [8].

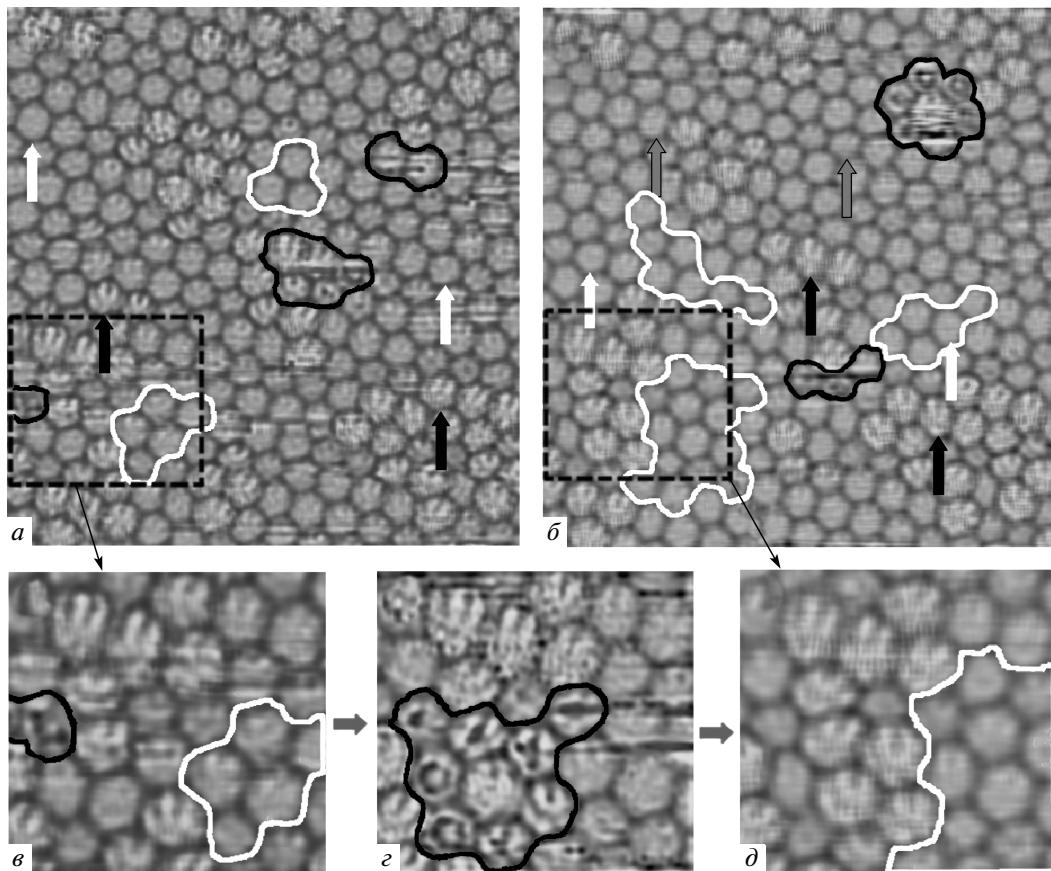


Рис. 1. СТМ-изображения монослойной пленки C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$, напряжение смещения $V_b = 1$ В, туннельный ток $I_t = 130$ пА, $T = 256$ К: a, b — 16×16 нм 2 , белыми стрелками указаны молекулы с большой амплитудой либронных колебаний, черными — статичные, серыми — молекулы, у которых не различима структура орбиталей, однако изображение которых не сферически-симметрично; кластеры молекул Линдемана выделены белым контуром, флюктуации — черным; $c-d$ — 5.5×5.5 нм 2 , эволюция кластера молекул Линдемана

При промежуточных температурах — в интервале температур 220–260 К — на СТМ-изображении (рис. 1) видны как статичные молекулы, так и молекулы, у которых структура молекулярных орбиталей не видна. Однако, как будет показано ниже, отсутствие разрешения структуры молекулярных орбиталей на СТМ-изображении в этом температурном диапазоне обусловлено большой амплитудой либронных колебаний молекул. По аналогии с работой [20] такие молекулы в дальнейшем будем называть молекулами Линдемана.

Молекулы Линдемана образуют кластеры, границы которых обозначены на рис. 1 белой линией. Изменение формы кластеров происходит за счет молекул, подверженных флюктуациям, выделенных на рис. 1 черной линией. Эволюция кластеров молекул Линдемана проиллюстрирована на рис. 1 $c-d$.

При понижении температуры уменьшаются размеры как кластера молекул Линдемана, так и флюктуаций. СТМ-изображения рис. 2 $a-d$ демонстрируют, что при низких температурах размер флюктуации сводится к одной молекуле, которая переключается между двумя состояниями. Эти два состояния соответствуют различным ориентациям молекулы относительно поверхности $WO_2/W(110)$ (рис. 2 c,d). Подобные переключения, обусловленные изменением зарядового состояния молекулы, наблюдались в работе [4].

Для определения энергетических параметров переключения молекулы между двумя состояниями были определены времена жизни молекулы в каждом из состояний. Для этого зонд СТМ располагался над молекулой и разрывалась петля обратной связи [21]. При изменении ориентации молекулы изменя-

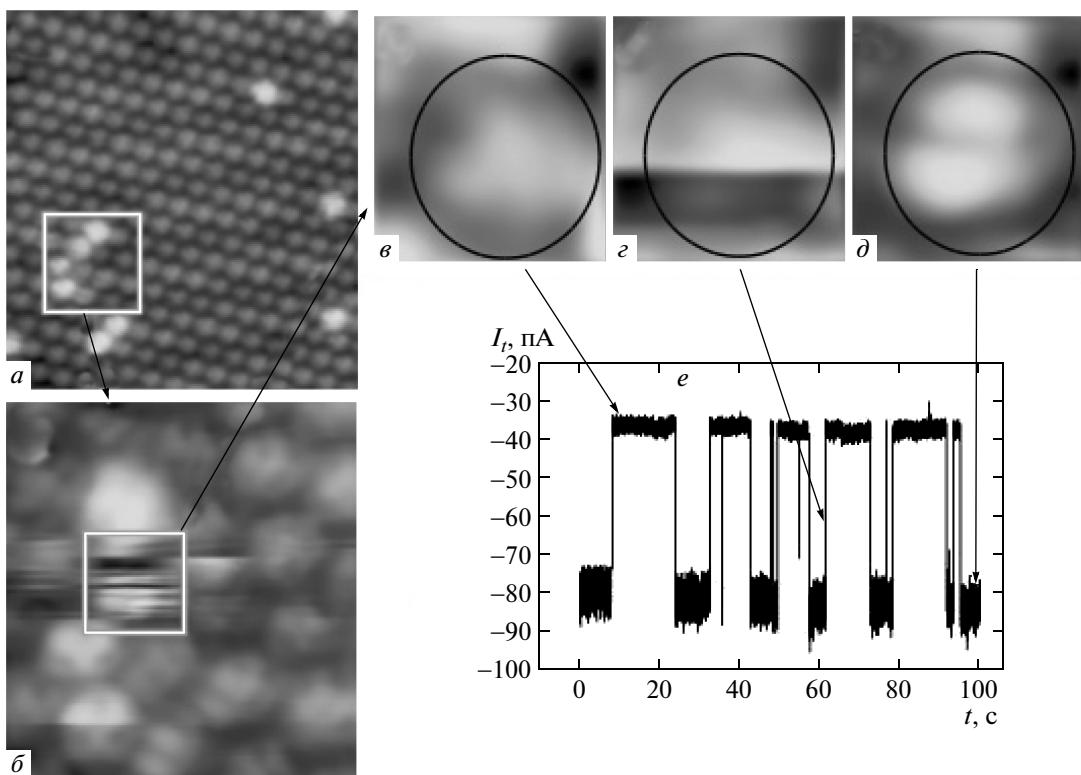


Рис. 2. СТМ-изображение монослоя C₆₀, V_b = 1.25 В, I = 3 нА, T = 85 К: а, б — изменение состояния единичной молекулы C₆₀ (размер флуктуации при данной температуре сводится к одной молекуле); в, д — молекула в двух различных состояниях; г — изображение молекулы в момент перехода между двумя состояниями; е — зависимость туннельного тока от времени; игла туннельного микроскопа расположена над флюктуирующей молекулой C₆₀

нялась ее проводимость [4, 22, 23], менялось положение центра масс молекулы C₆₀ относительно поверхности образца, что приводило к изменению туннельного тока I во времени в виде телеграфного шума (рис. 2e). Подобное поведение туннельного тока ранее наблюдалось в ряде экспериментов [3, 24]. В случае включенной обратной связи телеграфный шум наблюдался в сигнале Z-положения зонда СТМ. Измерения I(t) и Z(t) для всех молекул проводились в течение 100 с. При более длительных измерениях зависимости I(t) и Z(t) заметно искажались, что было обусловлено смещением зонда СТМ относительно молекулы из-за температурного дрейфа. Временное разрешение составляло 1 мс и определялось резонансной частотой узла сканирования и постоянной времени петли обратной связи.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При высоких температурах, когда молекулы C₆₀ свободно вращаются относительно своих центров масс с высокой угловой скоростью, каждая от-

дельная молекула обладает сферической симметрией. В этих условиях симметрия мономолекулярной пленки C₆₀ определяется трансляционной симметрией расположения центров масс молекул в узлах ГПУ-решетки и соответствует группе симметрии *r_{bttm}*. При определении группы симметрии низкотемпературной фазы мономолекулярной пленки (T < T_c) наряду с трансляционной симметрией расположения центров масс молекул C₆₀ следует учитывать симметрию статичных молекул и их пространственную ориентацию. Молекула C₆₀ может быть ориентирована относительно поверхности подложки пятью различными способами.

На рис. 3 представлено схематическое изображение различных вариантов ориентации молекулы C₆₀ на поверхности образца: а — ориентация соответствует молекуле, обращенной к поверхности подложки одиночным атомом углерода; *h-p*- и *h-h*-ориентации соответствуют одинарной и двойной углеродным связям, направленным к поверхности. Молекула также может быть связана с поверхностью угле-

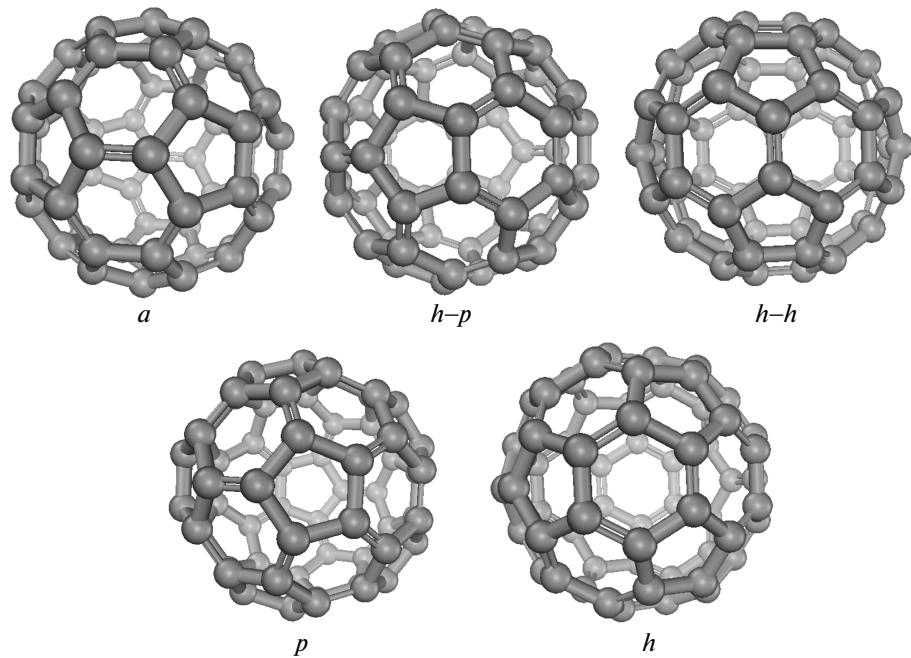


Рис. 3. Возможные ориентации молекулы C_{60} относительно поверхности подложки

родными атомами пентагона (p -ориентация) и гексагона (h -ориентация). Указанные ориентации не эквивалентны с точки зрения энергии связи молекулы с поверхностью. Расчеты в рамках теории функционала плотности (ТФП) показали, что минимальной энергии соответствует $h-h$ -ориентация (основное состояние) [8, 19]. Разница между энергиами молекулы в состояниях $h-h$ и $h-p$ составляет 17 мэВ. Если отсчитывать энергию от основного состояния, то энергия молекулы составляет 90 мэВ с p -ориентацией, 360 мэВ с h -ориентацией и 420 мэВ с a -ориентацией.

Одна из простейших моделей плавления кристаллической решетки была предложена Линдеманом [25, 26]. В рамках этой модели предполагается, что плавление решетки кристалла происходит, когда амплитуда Δr тепловых колебаний атомов достигает некоторой критической величины $\Delta r = \beta a$, где a — межатомное расстояние [20]. Эмпирически было показано, что β лежит в пределах 0.1–0.2 [20, 26]. В случае плавления решетки одинаково ориентированных молекул C_{60} в качестве колебаний следует рассматривать либронные колебания молекул, а межатомное расстояние нужно заменить на угловое расстояние между ближайшими по энергии ориентациями молекулы на поверхности — $h-h$ - и $h-p$ -ориентациями (примерно 25°). Оценки показывают, что критическая амплитуда

либронных колебаний молекулы составляет примерно 5° . Либронные колебания приводят к размытию структуры, обусловленной молекулярными орбитальными на СТМ-изображениях. На приведенном выше рис. 1б серыми стрелками указаны молекулы, изображение которых не является сферически-симметричным, однако структура молекулярных орбиталей практически не видна. Размах критических либронных колебаний сравним с угловым расстоянием между соседними атомами углерода, что приводит к отсутствию орбитального разрешения на СТМ-изображениях молекул Линдемана. На первый взгляд, при таком рассмотрении орбитальное разрешение определяется температурой образца. Особенности, связанные с изображением молекулярных орбиталей, при повышении температуры должны размываться одинаково для всех молекул, а при достижении определенной температуры — пропадать вовсе. Однако обратим внимание на следующих два обстоятельства.

1. Мономолекулярная пленка C_{60} на поверхности образца образует ГПУ-структуру, несоизмеримую с периодической атомной структурой поверхности $WO_2/W(110)$ [18, 19]. По этой причине разные молекулы C_{60} располагаются в неэквивалентных точках поверхности $WO_2/W(110)$. ТФП-расчеты показали, что смещение молекулы на поверхности приводит к заметному изменению ее энергии.

2. В работе [20] методом молекулярной динамики проведены модельные расчеты плавления кристаллической решетки. Особое внимание уделено пространственным корреляциям атомов с большой амплитудой колебаний и образованию зародышей новой фазы. Показано, что число атомов Линдемана (для которых среднеквадратичное отклонение от положения равновесия из-за тепловых колебаний превосходит $0.22a$) резко возрастает при достижении температуры $T \approx 0.8T_m$, где T_m — температура плавления. При температурах, близких к температуре плавления, пик парной корреляционной функции для атомов Линдемана существенно больше, чем для остальных атомов, вследствие чего образуются кластеры атомов Линдемана — зародыши новой фазы. Эти результаты находятся в хорошем согласии с наблюдением кластеров молекул Линдемана (см. рис. 1 ε – φ). Образование кластеров молекул Линдемана вблизи температуры вращательного фазового перехода свидетельствует о корреляции либронных колебаний соседних молекул.

Корреляционные эффекты проявляются также в поведении параметра порядка вблизи температуры вращательного фазового перехода. В работе [8] показано, что вероятность найти статическую молекулу на СТМ-изображениях можно рассматривать как параметр порядка вблизи температуры вращательного фазового перехода. Количество статических молекул уменьшается с ростом температуры. Вероятность обнаружить статичную молекулу C₆₀ на СТМ-изображении хорошо аппроксимируется корневой зависимостью от температуры:

$$p = \alpha \sqrt{T_c - T},$$

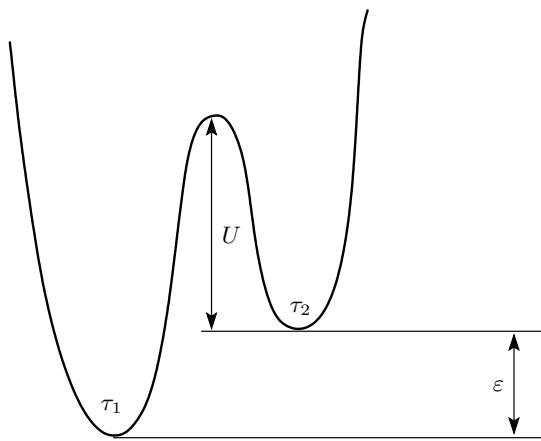
где $\alpha = 0.012 \text{ K}^{-1/2}$. Заметим, что в соответствии с теорией фазовых переходов Ландау, параметр порядка η также пропорционален $\sqrt{T_c - T}$. Экспериментально полученное значение $\alpha = 0.022 \pm 0.002 \text{ K}^{-1}$ примерно в два раза больше, чем теоретическое. Одной из возможных причин этого расхождения является то, что в теории среднего поля не учитываются корреляционные эффекты.

Упорядочение ориентации молекул C₆₀ в кристаллах фуллерита, на их поверхности и в тонких пленках обусловлено межмолекулярным взаимодействием. Несмотря на то что потенциал взаимодействия между молекулами C₆₀ хорошо известен [27–29], решение задачи многих тел, учитывающее взаимодействие молекулы со всеми соседями, представляется весьма затруднительным. Однако многие явления, в том числе вращательные переходы, могут быть удовлетворительно описаны в

рамках приближения среднего поля [30, 31]. В случае тонких пленок дополнительным важным фактором является взаимодействие молекул с подложкой. Это подтверждается проявлением рядов [8, 19] длинопериодной структуры поверхности подложки WO₂/W(110) на СТМ-изображениях монослоистых пленок C₆₀ [8, 19]. Если пренебречь взаимодействием с подложкой, то координационное число молекулы C₆₀ в монослое равно 6, т. е. вдвое меньше по сравнению с координационным числом C₆₀ в ГЦК-решетке кристалла фуллерита. Поэтому можно было бы ожидать, что температура T_c для монослоистой пленки C₆₀ будет существенно отличаться от температуры вращательного фазового перехода для кристалла C₆₀. Такое поведение было обнаружено на поверхности (111) кристалла C₆₀ [31]. Однако наши эксперименты показали, что как для монослоя C₆₀, так и для трехмерного кристалла температуры вращательного фазового перехода совпадают ($T_c = 260 \text{ K}$) [8], т. е. взаимодействие с подложкой компенсирует изменение результирующего межмолекулярного взаимодействия из-за уменьшения вдвое координационного числа молекулы C₆₀ при переходе от трехмерного кристалла к монослоистой пленке.

В монослое C₆₀ кристаллическое поле, действующее на молекулу, определяется взаимодействием с соседними молекулами C₆₀ и взаимодействием между C₆₀ и подложкой, обусловленным перекрытием волновых функций C₆₀ и молекул подложки. В соответствии с теорией среднего поля температура фазового перехода $T_c = E/2k_B$ определяется полной энергией взаимодействия E . Если положить $T_c = 260 \text{ K}$, то оценки энергии взаимодействия дают величину $E = 48 \text{ мэВ}$. В простейшем приближении, полагая энергию взаимодействия молекулы C₆₀, обусловленную кристаллическим полем кристалла, пропорциональной координационному числу, мы можем предположить, что вклад межмолекулярного взаимодействия в монослоистой пленке составляет $E/2 = 24 \text{ мэВ}$. Однако, как показано в работе [30], кристаллическое поле для молекул на поверхности кристалла C₆₀ (координационное число 9) существенно отличается от кристаллического поля внутри кристаллической решетки фуллерита. Поэтому корректно разделить вклад взаимодействия C₆₀–подложка и C₆₀–C₆₀ представляется весьма затруднительным.

Для того чтобы оценить время жизни молекулы в h – h - и h – p -состояниях, представленных на рис. 3, рассмотрим модель двух потенциальных ям, разделенных энергетическим барьером U (рис. 4). Переход молекулы из одной ямы в другую происходит за

Рис. 4. Модель двух состояний молекулы C_{60}

счет изменения ее ориентации относительно поверхности образца. Вероятность перехода молекулы из состояния 1(2) в состояние 2(1) в единицу времени определяется числом попыток преодолеть потенциальный барьер (либронной частотой f_L) и вероятностью перехода из состояния 1(2) в состояние 2(1):

$$\frac{1}{\tau_1} = f_L \exp\left(-\frac{\varepsilon + U}{k_B T}\right), \quad (1)$$

$$\frac{1}{\tau_2} = f_L \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где $\tau_{1(2)}$ — среднее время жизни в соответствующем состоянии. Однако из рис. 2e видно, что время жизни молекулы в состоянии 1 (2) может существенно отличаться от среднего значения. Статистическое распределение времени жизни молекулы в состоянии 1(2) можно представить как [24]

$$\frac{N(t - \Delta t/2, t + \Delta t/2)}{N_0} = \frac{\Delta t}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (3)$$

где N — количество промежутков времени жизни молекулы в состоянии 1(2), которые удовлетворяют диапазону значений $[t - \Delta t/2, t + \Delta t/2]$, N_0 — количество промежутков времени жизни молекулы в состоянии 1(2), когда игла СТМ находилась над исследуемой молекулой в течение эксперимента. Значение Δt должно быть выбрано так, чтобы оно было гораздо больше времени отклика СТМ и много меньше времени эксперимента. Из этих соображений, применительно к данному эксперименту, значение Δt выбиралось равным 10 мс. Значения N и N_0 подсчитывались из зависимостей изменения туннельного тока $I(t)$ или $Z(t)$ в ходе наблюдения за единичной молекулой. Всего было проведено 35 экспериментов на разных молекулах.

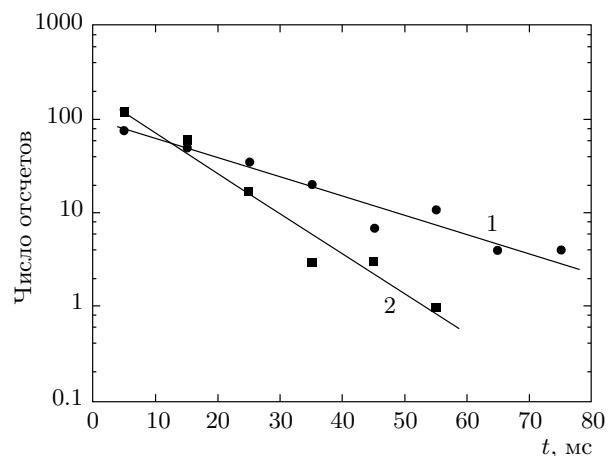


Рис. 5. Статистика распределения по времени жизни молекулы в состояниях 1 и 2

Прологарифмировав обе части выражения (3), получим линейную зависимость

$$\ln \left[N \left(t - \frac{\Delta t}{2}, t + \frac{\Delta t}{2} \right) \right] = -\frac{t}{\tau} + \ln \left(\frac{N_0 \Delta t}{\tau} \right). \quad (4)$$

Вид этой зависимости представлен на рис. 5. Среднее время жизни молекулы в данном состоянии определялось двумя способами — из тангенса угла наклона прямой линии, проведенной по экспериментальным значениям, и по точке пересечения ее с осью ординат. Принимая значение либронной частоты равным ее значению в объемном кристалле C_{60} ($f_L = 10^{12}$ Гц) [32], из этих данных мы определили с помощью выражений (1), (2) следующие значения: $\varepsilon = 21 \pm 1$ мэВ, $U = 668 \pm 1$ мэВ. Погрешность определения энергетических параметров определялась погрешностью метода наименьших квадратов, который применялся для аппроксимации экспериментальных данных (рис. 5). Полученные значения ε и U существенно различались для разных молекул, что является следствием контакта молекул с подложкой в неэквивалентных точках поверхности. Значения ε и U лежали соответственно в пределах 9–50 мэВ и 550–680 мэВ. Средние значения $\varepsilon = 30 \pm 15$ мэВ и $U = 610 \pm 30$ мэВ получены усреднением по ансамблю из 35 молекул. Отметим, что среднее значение ε в данном случае меньше величины, определенной из температуры фазового перехода. Это, по-видимому, связано с тем, что в СТМ-эксперименте удавалось зарегистрировать временные зависимости переключения молекул между двумя наиболее низкими по энергии состояниями ($h-h$ и $h-p$).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования динамики вращения молекул C₆₀ в монослойной пленке, выращенной на поверхности WO₂/W(110), показали, что вблизи температуры вращательного фазового перехода проявляются корреляции либронных колебаний молекул, что приводит к образованию кластеров молекул, обладающих большой амплитудой либронных колебаний.

Эксперименты по туннельной спектроскопии с разрешением во времени позволили определить расстояние по энергии ε между ближайшими минимумами энергии молекул C₆₀ (30 мэВ) в зависимости от ее ориентации и высоту потенциального барьера между ними (610 мэВ). Полученное значение ε меньше величины E , определенной из температуры фазового перехода в рамках приближения теории среднего поля. Это, по-видимому, связано с тем, что в СТМ-эксперименте удавалось зарегистрировать временные зависимости переключения молекул между двумя наиболее низкими по энергии состояниями.

Авторы признательны С. С. Назину за плодотворные обсуждения. Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН «Квантовые мезоскопические и неупорядоченные системы» и РФФИ (грант № 13-02-00781).

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Guldí, B. Illescas, C. Atienza et al., Chem. Soc. Rev. **38**, 1587 (2009).
2. H. Park, J. Park, A. Lim et al., Nature **407**, 59 (2000).
3. N. Neel, J. Kroger, and R. Berndt, Nano Lett. **11**, 3593 (2011).
4. S. Bozhko, S. Krasnikov, O. Lübben et al., Nanoscale **5**, 3380 (2013).
5. P. Rafailov, V. Hadjiev, A. Goñi et al., Phys. Rev. B **60**, 13351 (1999).
6. Q. Liang, O. Tsui, Y. Xu et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 146102 (2003).
7. Q. Li, T. E. Tullis, D. Goldsby et al., Nature **480**, 234 (2011).
8. S. Bozhko, S. Krasnikov, O. Lübben et al., Phys. Rev. B **84**, 195412 (2011).
9. Y. Yoneda, K. Sakaue, and T. Terauchi, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 2851 (1997).
10. R. Johnson, C. Yannoni, H. Dorn et al., Science **255**, 1235 (1992).
11. W. David, R. Ibberson, J. Matthewman et al., Nature (London) **353**, 147 (1991).
12. W. David, R. Ibberson, T. Dennis et al., Europhys. Lett. **18**, 219 (1992).
13. R. Moret, Acta Crystallogr. A **61**, 62 (2005).
14. Y. Yoneda, K. Sakaue, and T. Terauchi, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 2851 (1997).
15. D. Passerone and E. Tosatti, Surf. Rev. Lett. **4**, 859 (1997).
16. C. Laforge, D. Passerone, A. Harris et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 085503 (2001).
17. A. Chaika, N. Orlova, V. Semenov et al., Sci. Rep. **4**, 1 (2014).
18. K. Radican, S. Bozhko, S. Vadapoo et al., Surf. Sci. **604**, 1548 (2010).
19. S. Krasnikov, S. Bozhko, K. Radican et al., Nano Res. **4**, 194 (2011).
20. Z. H. Jin, P. Gumbsch, K. Lu et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 055703 (2001).
21. C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford Univ. Press (2008).
22. X. Lu, M. Grobis, K. Khoo et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 096802 (2003).
23. N. Néel, J. Kröger, L. Limot et al., Nano Lett. **8**, 1291 (2008).
24. A. van Houselt and H. Zandvliet, Rev. Mod. Phys. **82**, 1593 (2010).
25. F. A. Lindemann, Z. Phys. **11**, 609 (1910).
26. P. Papon, J. Leblond, and P. Meijer, *The Physics of Phase Transitions, Concepts and Applications*, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (2006), p. 90.
27. *Handbook of Nanophysics: Clusters and Fullerenes*, ed. by K. D. Sattler, CRS Press, Boca Raton–London–New York (2011), p. 37–1.
28. L. Girifalco, J. Phys. Chem. **95**, 5370 (1991).
29. L. Girifalco, J. Phys. Chem. **96**, 858 (1992).
30. D. Passerone and E. Tosatti, Surf. Rev. Lett. **4**, 859 (1997).
31. C. Laforge, D. Passerone, A. B. Harris et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 085503 (2001).
32. J. P. Lu, X.-P. Li, and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett. **68**, 1551 (1992).