

УДК 537.533.35

**О. Г. Лысенко, В. И. Грушко, В. Н. Ткач,  
Е. И. Мицкевич** (г. Киев)

### **Оценка разрешающей способности сканирующего туннельного микроскопа с острием из легированного бором алмаза**

*На основании анализа зависимости туннельного тока от параметров системы алмазное острие–образец сканирующего туннельного микроскопа оценена разрешающая способность прибора при его работе в режиме сканирования. Установлены параметры сканирования и точность поддержания постоянного значения туннельного тока системой обратной связи прибора, при которых возможно наличие атомарного разрешения в случае единственного канала туннелирования. Предложено альтернативное (к наиболее известным публикациям) объяснение гексагональной структуры поверхности пиролитического графита, наблюдаемой с атомарным разрешением. Обсуждена проблема многоканального туннелирования, связанная с наличием в рабочей зоне алмазного зонда нескольких нановыступов, инициирующих туннелирование и ухудшающих разрешающую способность сканирующего туннельного микроскопа.*

**Ключевые слова:** сканирующая туннельная микроскопия, алмазное острие, разрешающая способность.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), изобретателями которого были швейцарские ученые Бинниг и Рорер [1–3], находит широкое применение в современной науке и технике для исследования характеристик поверхности на наномасштабном уровне. Такие исследования имеют ряд метрологических проблем, обусловленных малыми размерами изучаемых элементов и структур. Для оценки параметров наноразмерных объектов в СТМ необходимо проводить позиционирование зонда с атомарной точностью. При этом диапазон линейного сканирования по каждой из трех пространственных координат может простирается от долей нанометра до сотен и более микрометров. Из этого следует чрезвычайная важность корректной калибровки СТМ. Необходимо отметить, что в настоящее время нет общепринятых стандартизированных методик калибровки СТМ. Нанометрологические стандарты находятся в стадии разработки созданным техническим комитетом ИСО/ТК 229 [4]. Наиболее точным методом калибровки СТМ на сегодняшний день можно считать интерференционный метод, когда СТМ калибруется с помощью эталонного лазерного интерференционного измерителя наноперемещений [5]. Недостаток метода в том, что подобные приборы существуют лишь в нескольких экземплярах. Поэтому на практике, в большинстве случаев, оценку разрешающей способности (калибровку) СТМ проводят при помощи носителей размера – калибровочных образцов с известным нанорельефом поверхности [6].

В работе приведены результаты оценки разрешающей способности СТМ, оснащенного острием из легированного бором алмаза [7], а также выполнен

© О. Г. ЛЫСЕНКО, В. И. ГРУШКО, В. Н. ТКАЧ, Е. И. МИЦКЕВИЧ, 2013

сравнительный анализ одних и тех же тестовых образцов с известной регулярной структурой на приборах, использующих разные физические принципы работы.

### МОДЕЛЬ АЛМАЗНОГО ОСТРИЯ СТМ

В сканирующей туннельной микроскопии разрешающая способность зависит не столько от геометрических размеров острия, сколько, в первую очередь, от размеров канала туннелирования [7]. Она резко ухудшается, если в туннелирование оказываются включены несколько каналов. Диаметр самого канала туннелирования зависит от количества атомов, взаимодействующих между острием и исследуемой поверхностью.

Наиболее часто в топографических исследованиях поверхности в качестве материала острия СТМ используют вольфрам. Для обеспечения максимальной разрешающей способности при сканировании поверхности стремятся получить острие с размером рабочей зоны порядка единиц нанометров или даже нескольких ангстрем.

В нанотехнологических экспериментах, связанных с механической модификацией поверхности образца СТМ-зондом, наиболее эффективно острие из легированного бором алмаза. Такой зонд имеет радиус закругления вершины порядка нескольких десятков нанометров [7]. Рабочая зона острия (наноострия) в некоторых случаях является лишь группой из нескольких десятков наиболее близких к исследуемой поверхности атомов. Взаимодействие такой группы с поверхностью можно представить моделью, показанной на рис. 1.

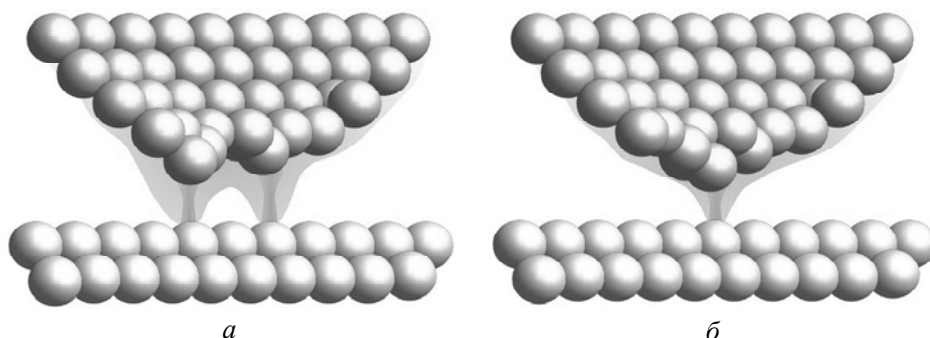


Рис. 1. Модель туннелирования между алмазным острием и поверхностью образца: двухканальное (а) и одноканальное (б) туннелирование; атомы углерода показаны в острие шариками, представляющими собой сферические потенциальные ямы заданной глубины и радиуса.

Рис. 1, а иллюстрирует наличие двойного канала туннелирования в ходе сканирования поверхности. При работе прибора в топографическом режиме наличие нескольких каналов туннелирования между иглой и исследуемой поверхностью чрезвычайно ухудшает разрешающую способность, причем ухудшение пропорционально удалению этих каналов друг от друга. По отношению к экспериментальным результатам одноканального туннелирования эта ситуация во многом соответствует увеличению диаметра канала туннелирования, определяющего разрешающую способность прибора, до величины расстояния между каналами. Напротив, сканирование поверхности при единственном канале туннелирования, в том числе и с единственного поверхностного атома (см. рис. 1, б), делает возможным достижение атомарного разрешения даже с помощью достаточно “тупых” алмазных зондов (с радиусом

заострения 50–100 нм). Это можно объяснить тем обстоятельством, что экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния между острием и образцом [8] приводит к тому, что в туннелировании из группы близкорасположенных атомов может участвовать лишь ближайший выступающий к поверхности образца атом острия (наноострие), что и обеспечивает получение атомарного разрешения.

Отметим также, что основное назначение примеси бора в алмазном острие – обеспечение наличия электропроводности (дырочной) иглы, при этом туннелирование может происходить как с участием атомов примесных состояний у окончания острия, так и атомов углерода (при отсутствии атомов примесных состояний).

### АТОМАРНОЕ РАЗРЕШЕНИЕ

СТМ-топограмма реконструированной поверхности кремния (так называемая структура  $7\times 7$ ), полученная с атомарным разрешением, была представлена в Нобелевской лекции Биннига [3]. Именно относительная простота достижения атомарного разрешения на разнообразных поверхностях делает методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) столь привлекательными для специалистов самых разных направлений.

Известен класс материалов – слоистые полупроводники, и, в особенности, высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), на котором атомарное разрешение без труда можно получать на воздухе [9–11]. Химические (ковалентные) связи ВОПГ имеются внутри одноатомного слоя, а между слоями действуют только силы Ван-дер-Ваальса, поэтому ВОПГ легко слоится, а вновь образованная поверхность не имеет оборванных химических связей и стабильна в течение длительного времени. Эксперименты по сканированию поверхности ВОПГ очень часто используют для демонстрации предельной разрешающей способности различных приборов на базе сканирующей зондовой микроскопии, в рекламных и образовательных целях.

На рис. 2 представлено СТМ-изображение (0001) поверхности такого графита с атомарным разрешением, полученное с использованием полупроводникового алмазного острия.

На рис. 3 (ср. с рис. 2) приведена схема расположения поверхностных атомов ВОПГ, *A* и *B* – два близлежащих атома на поверхности, энергетическая структура которых различна в силу того, что под атомом *B* в низлежащей плоскости находится атом углерода, а под атомом *A* – нет. Таким образом, атомы *A* углерода поверхностной плоскости располагаются над центрами углеродных гексагонов низлежащего слоя.

Принято считать, что структура СТМ-изображения плоскости (0001) не соответствует структуре “пчелиных сот”, которую имеет отдельная атомная плоскость графита (см. рис. 3) [12]. Обычно период и симметрию наблюдаемого СТМ-изображения трактуют

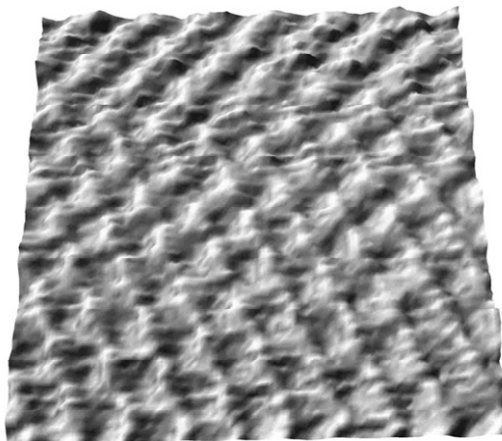


Рис. 2. Контрастное СТМ-изображение ВОПГ с атомарным разрешением.

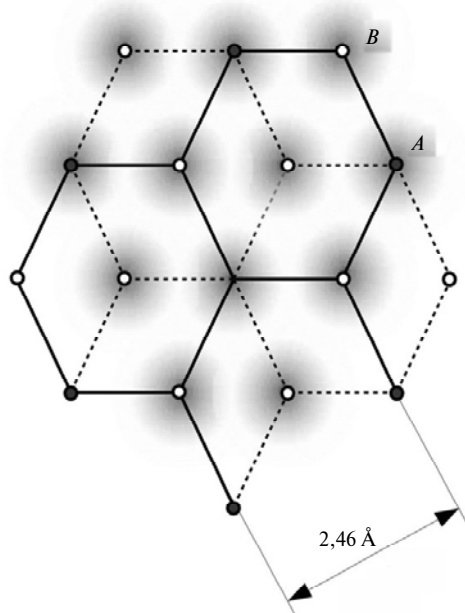


Рис. 3. Схема поверхностной решетки ВОПГ: *A* и *B* – соседние атомы плоскости поверхности графита.

так, что из каждых двух физически не эквивалентных атомов *A* и *B* на поверхности только один проявляется в изображении в силу того, что электронная плотность для атомов *B* оказывается сосредоточена в основном между слоями. Таким образом, при отличных от нуля напряжениях смещения на СТМ-изображении видны только атомы *A* в виде выступов. Вследствие этого на полученном изображении плоскости (0001) графита проявляется поверхностная решетка с межатомным расстоянием 0,246 нм, которая больше истинного межатомного расстояния (0,142 нм).

Наблюдаемое увеличение межатомного расстояния можно объяснить иначе, если акцентировать внимание на том, что на СТМ-изображении наблюдаются не сами атомы, а распределение локальной электронной плотности состояний

графита. Тогда естественно предположить, что основной вклад в туннельный ток будут вносить не электроны ковалентной связи в плоскости графита, а электроны *d*-орбиталей углерода, образующие металлическую связь между соседними атомарными плоскостями. Именно электронные плотности состояний электронов, участвующих в металлической связи, и видны в центрах гексагонов на поверхностной атомарной плоскости графита, что и объясняет видимое увеличение периода решетки. Другими словами, на полученном СТМ-изображении положение атомов графита следует определять не по участкам повышенной яркости (выпуклости в трехмерном представлении), как обычно поступают, а наоборот, по наименее проявленным участкам.

В СТМ-изображениях с атомарным масштабом условия эксперимента сильнее влияют на вид деталей изображения по сравнению с микро- и нанометровым разрешением. В частности, для уменьшения влияния температурного дрейфа в данном случае, как правило, приходится проводить сканирование после достижения теплового равновесия между образцом и предметным столиком микроскопа. Различные искажения СТМ-изображений могут происходить спонтанно по причине нестабильности острия и поверхности даже при сканировании без изменения экспериментальных условий.

### НАНОМЕТРОВОЕ РАЗРЕШЕНИЕ

На рис. 4 показан пример измерения шага решетки калибровочного образца с помощью растрового электронного микроскопа Zeiss EVO 50XVP с использованием стандартного режима получения изображения [13]. Измеряемые участки решетки выделены светлыми линиями.

В черных прямоугольниках приведены расстояния между двумя соседними линиями. По результатам измерений шаг решетки составил  $1,2 \pm 0,01$  мкм. Заметим, что рис. 4 не отражает детальный профиль поверхности решетки, а

показывает только координаты чередующихся впадин и выступов по двум градациям контрастности. Представленный на рис. 4 образец был также исследован на сканирующем туннельном микроскопе с пирамидальным алмазным острием. По СТМ-изображению (рис. 5) был определен размер шага решетки в условных единицах СТМ (53,3 единицы), а полный размер изображения составлял 4400×4400 нм.

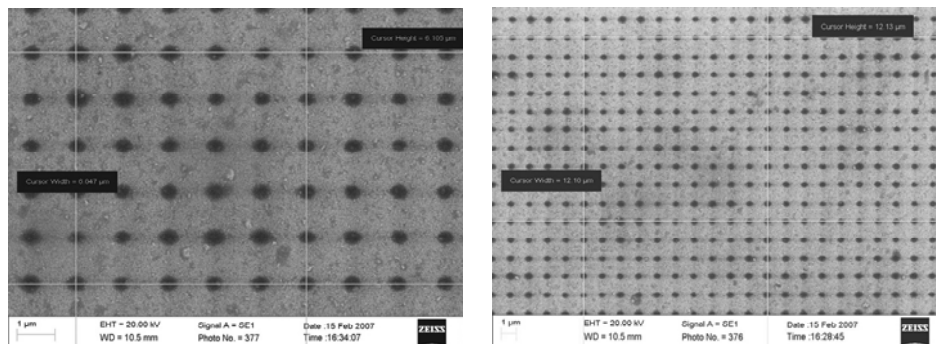


Рис. 4. Измерение шага никелевой решетки методом растровой электронной микроскопии: два изображения решетки при разном увеличении.

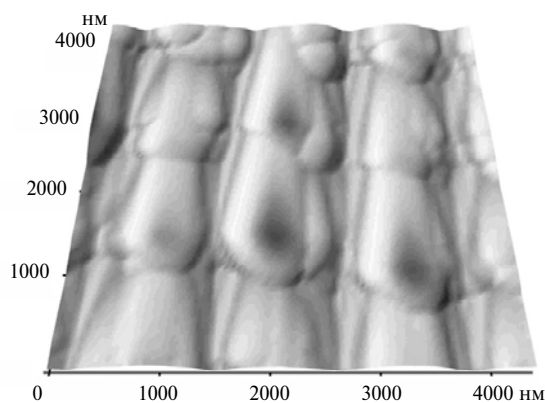


Рис. 5. СТМ-изображение поверхности никелевой решетки с шагом 1,2 мкм.

Аналогично было проведено исследование решетки с шагом 0,64 мкм (рис. 6 и 7). Результаты измерений периода решетки для 12 экспериментов показали, что относительная погрешность измерений по всему полю сканирования была не более 2,5 %.

Поскольку методики алмазно-зондовой микроскопии включают в себя операции контактного взаимодействия с поверхностью, необходима калибровка позиционирования острия зонда относительно заданной точки поверхности.

На рис. 8 показаны результаты калибровочного эксперимента по оценке точности позиционирования острия. Эксперимент заключался в выполнении двух уколов – в начальной точке координат и в центре образца с последующим сканированием поверхности. Относительная погрешность позиционирования по результатам серии экспериментов не превышает 2–3 %.

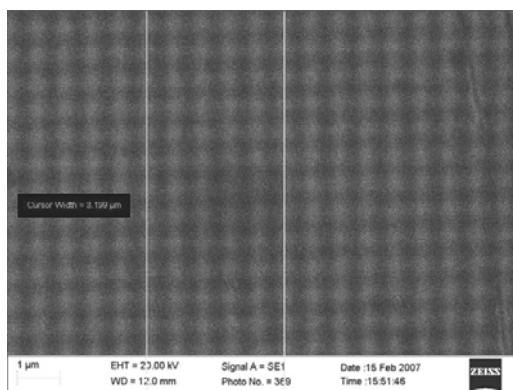


Рис. 6. Контрастное РЭМ-изображение никелевой решетки с шагом 0,64 мкм.

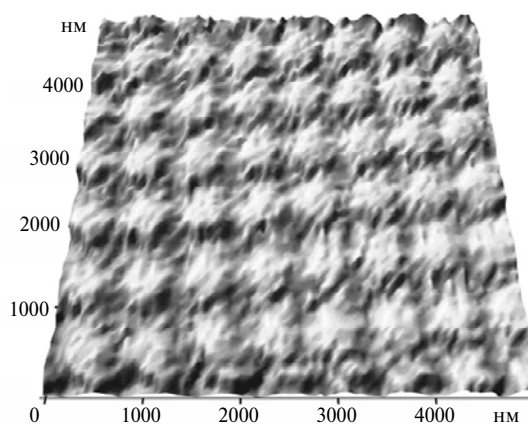


Рис. 7. Трехмерное СТМ-изображение никелевой решетки с шагом 0,64 мкм.

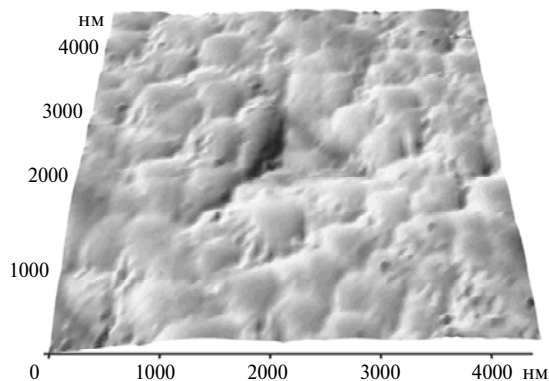


Рис. 8. Трехмерное СТМ-изображение калибровочного укола на поверхности никеля.

### ОЦЕНКА РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СЗМ

Конечное выражение туннельного тока для небольших туннельных напряжений, используемое в дальнейшем при анализе достоверности СЗМ-топограмм поверхностей при работе прибора в режиме сканирующего туннельного микроскопа, имеет вид [14]

$$I_i = \frac{4e^2}{\hbar} \sum_i \text{Im} \lambda_i \frac{\hat{D}[\hat{D}']^* \rho_L(\mathbf{r}_{0i}, \mathbf{r}_{0i})}{\left| 1 + \lambda_i \hat{D}[\hat{D}']^* \delta g_L(\mathbf{r}_{0i}, \mathbf{r}_{0i}) \right|^2}. \quad (1)$$

Здесь суммирование выполняется по всем полубесконечным цепочкам сферических потенциальных ям, моделирующих острие,  $\lambda_i$  – величина, пропорциональная коэффициенту отражения электронных волн от  $i$ -й цепочки. То есть, при получении выражения (1) учитывается эффект отражения туннелирующих электронов от поверхности образца и острия. Взаимодействующая с острием электронная волна  $\Psi_{inc}$  в настоящей модели является суммой сферических функций:

$$\Psi_{inc}(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} D_{l,m} j_l(ik(u)) Y_{l,m}(\hat{\mathbf{u}}), \quad \mathbf{u} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0, \quad (2)$$

и представляется в виде суперпозиции волновой функции  $\Psi_L$ , идущей непосредственно от поверхности, и функции  $\Psi'$ , возникшей в результате наличия отраженных межэлектродных волн:  $\Psi_{inc} = \Psi_L + \Psi'$ . Представленное выше суммирование выполняется по квантовым числам  $l, m$  магнитного момента туннелирующих электронов. То есть, то или иное число  $l$  отражает факт участия в туннелировании электрона соответствующей орбитали. Вектор  $\mathbf{r}_{0i}$  в формуле (2) обозначает местонахождение ближайшей к поверхности сферической потенциальной ямы  $i$ -й цепочки;  $k$  – модуль волнового вектора туннелирующего электрона.

Оператор  $\hat{D}$  в формуле (1) определяет коэффициенты разложения  $D_{l,m}$  в (2):

$$D_{l,m} = \hat{D} \Psi_{inc}(\mathbf{r}_{0i}); \quad (3)$$

$$\hat{D} = \frac{(2l+1)!!}{l!} (ik)^{-l} \int d\Omega Y_{l,m}^*(\hat{\mathbf{u}}) \frac{\partial^l}{\partial r^l}. \quad (4)$$

В числителе формулы (1) этот оператор действует на локальную плотность электронных состояний поверхности

$$\rho_L = \sum_{\nu} |\Psi(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E - E_{\nu}), \quad (5)$$

здесь  $E$  – энергия туннелирующих электронов, а суммирование выполняется по всем участвующим в туннелировании электронным состояниям;  $\rho_L$  связана с функцией Грина  $g_L(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  исследуемой поверхности, входящей в уравнение Липпмана-Швингера

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_L(\mathbf{r}) - V_0 \int_{\tau} d^3 r' g_L(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}'), \quad (6)$$

где  $V_0$  – глубина сферических потенциальных ям, моделирующих атомы углерода в атомарной структуре алмазной иглы;  $\tau$  – объем пространства, ограниченный каждой из этих ям.

Функция Грина  $g_L(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , входящая в уравнение (6), состоит из двух слагаемых: свободночастичной функции Грина  $g_f$ , представляющей собой свободную электронную волну, и функции Грина отклика поверхности  $\delta g_L$ , входящей в выражение (1), т. е.  $g_L = g_f + \delta g_L$ .

Для функции  $\delta g_L$  использовано выражение, предложенное в [15]:

$$\delta g_L(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} r(0) \frac{\exp(-k\sqrt{\rho^2 + (z + z_0)^2})}{\sqrt{\rho^2 + (z + z_0)^2}}, \quad (7)$$

где  $\rho$  и  $z$  – полярные координаты радиус-вектора  $\mathbf{r}$ . Функция  $\Psi(\mathbf{r})$  в уравнении (6) – суть общая волновая функция квантово-механической системы острие–образец сканирующего зондового микроскопа.

Таким образом, на основании зависимости (1) выполняется вычисление значения туннельного тока в квантово-механической системе острие–образец СТМ при различных параметрах сканирования и геометрии острия зонда, что позволяет оценить достоверность СЗМ-экспериментов при работе прибора в режиме СТМ-топометрии.

С использованием обсуждаемой модели рабочей зоны алмазного острия, полученной на ее основе формулы (1) и метода оценки достоверности СТМ-топограмм [16] установлено, что при аппаратной погрешности поддержания постоянного туннельного тока не более 25 % при работе в контактной зоне, т. е. на расстояниях от поверхности около 5 Å, возможна достоверная регистрация элементов структуры поверхности высотой более 1 Å и с поверхностной длиной волны в несколько десятков ангстрем. Это обстоятельство позволяет выбрать режимы сканирования, при которых возможно использование зонда с наностоием из полупроводникового алмаза в зоне тестирования для получения СТМ-изображений как субмикронного, так и атомарного разрешения, что и подтверждается экспериментально.

## ВЫВОДЫ

Сканирующий туннельный микроскоп с легированным бором алмазным острием обеспечивает разрешающую способность в 2–3 Å в плоскости поверхности образца при работе в топографическом режиме при наличии единственного канала туннелирования между острием и исследуемой поверхностью. В этом можно непосредственно убедиться, выполнив с помощью зонда из легированного бором алмаза сканирование поверхности пиролитического графита.

Наблюдаемое несоответствие структуры СТМ-изображения плоскости (0001) структуре “пчелиных сот”, которой обладает отдельная атомная плоскость графита, можно объяснить тем обстоятельством, что в туннелировании оказываются задействованы наиболее слабосвязанные межплоскостные электроны  $d$ -орбиталей атомов графита, образующие металлическую связь в графите и проявляющиеся в качестве туннельных электронов в центрах гексагонов графита.

Проблема отбора зондов с острием из полупроводникового алмаза, имеющих такую наноструктуру зоны тестирования, которая позволяет полу-



чать атомарное разрешение (т. е. наноструктуру с единственным наноострием у вершины зонда), представляет собой достаточно непростую и самостоятельную задачу и является темой других публикаций.

Проведенные исследования относятся к фундаментальной проблеме создания материалов с заданными свойствами и к программе научного приборостроения и выполняются по планам научно-исследовательских работ НАН Украины.

*На основі аналізу залежностей тунельного струму від параметрів системи алмазне вістря–зразок сканувального тунельного мікроскопу оцінено роздільну здатність приладу при його роботі у режимі сканування. Встановлено параметри сканування та точність підтримки постійного значення тунельного струму системою зворотного зв'язку приладу, за яких можлива наявність атомарної роздільної здатності у випадку поодинокого каналу тунелювання. Запропоновано альтернативне (до найбільш відомих публікацій) пояснення гексагональної структури поверхні піролітичного графіту, що спостерігали з атомарною роздільною здатністю. Розглянуто проблему багатоканального тунелювання, що пов'язана з наявністю у робочій зоні алмазного зонда кількох нановиступів, які ініціюють тунелювання та погіршують роздільну здатність сканувального тунельного мікроскопу.*

**Ключові слова:** сканувальна тунельна мікроскопія, алмазне вістря, роздільна здатність.

*The assessment of the resolution of scanning tunneling microscope when operated in the scanning mode has been made based on the analysis of the tunneling current on parameters of diamond tip–sample system. The scanning parameters and accuracy of supporting the constant tunneling current by the system of the instrument feedback, at which the presence of the atomic resolution is possible in the case of a single channel of tunneling, have been defined. An alternative (in respect to the best known publications) explanation of the hexagonal structure of the pyrolytic graphite surface observed with atomic resolution has been suggested. The problem of multichannel tunneling caused by the presence of several nanoprotusions in the diamond probe test zone that initiate tunneling and impair the resolution of a scanning tunneling microscope is discussed.*

**Keywords:** scanning tunneling microscopy, diamond tip, resolution.

1. Binnig G., Rohrer H. Scanning tunneling microscopy // *Helv. Phys. Acta.* – 1987. – **55.** – P. 726–735.
2. Binnig G., Rohrer H. Scanning tunneling microscopy // *Surface Sci.* – 1985. – **152.** – P. 17–26.
3. Binnig G., Rohrer H. Scanning tunneling microscopy – from birth to adolescence // *Rev. Mod. Phys.* – 1987. – **59,** N 3. – P. 615–625.
4. Тодуя П. А. Метрология в нанотехнологии // *Российские нанотехнологии.* – 2007. – **2.** – С. 61–69.
5. Дерзнец С. А., Желкодаев Ж., Календин В. В. и др. Лазерный интерферометрический измеритель наноперемещений // *Тр. Ин-та общей физики им. А. Н. Прохорова.* – 2006. – **62.** – С. 17–37.
6. Wilkening G., Koenders L. *Nanoscale Calibration Standards and Methods.* – Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2005. – 519 p.
7. Lysenko O., Novikov N., Grushko V. et al. Fabrication and characterization of single crystal semiconductive diamond tip for combined scanning tunneling microscopy // *Diamond Relat. Mater.* – 2008. – **17.** – P. 1316–1319.
8. Wolf E. L. *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy.* – 2nd edition. – Oxford, New York: Oxford University Press, 2012. – 680 p.
9. Frotzheim H., Kohler U., Lammiring H. Dehydrogenation of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> absorbed on Si (111)7×7 surfaces // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1986. – **19.** – P. 2767–2777.
10. Batra I. P., Garsia N., Rohrer H. et al. A study of graphite surface with STM and electronic structure calculation // *Surface Sci.* – 1987. – **181.** – P. 126–138.
11. Elings V., Wudl F. Tunneling microscopy on various carbon materials // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1988. – **6,** N 2. – P. 412–414.

12. *Rousseau R., Gener M., Canadell E.* Step-by-step construction of the electronic structure of molecular conductors: conceptual aspects and applications // *Adv. Funct. Mater.* – 2004 – **14**, N 3. – P. 201–214.
13. *Практическая* растровая электронная микроскопия / Под ред. Дж. Гоулустейна и Х. Яковица. – М.: Мир, 1978. – 656 с.
14. *Грушко В. І., Лисенко О. Г.* Аналітична модель параметрів тунелювання електронів при наноструктурних та наноакустичних дослідженнях методом тунельної мікроскопії // *Наносистеми, наноматеріали та нанотехнології.* – 2004. – **2**, № 3. – С. 795–804.
15. *Hurault J. P.* Effect tunnel assiste par des nivlaux He's // *J. Phys. (Paris).* – 1971. – N 32. – P. 421.
16. *Грушко В. И.* Новый метод численной оценки достоверности СТМ-топограмм // *Техническая диагностика и неразрушающий контроль.* – 1996. – № 2. – С. 17–21.

Ин-т сверхтвердых материалов  
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 13.09.11