

УДК 537.533.35  
PACS number(s): 07.79.Cz

## ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДИК НАНОСТРУКТУРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПОВЕРХНІ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ СКАНІВНОЇ ТУНЕЛЬНОЇ МІКРОСКОПІЇ З НАПІВПРОВІДНИКОВИМ АЛМАЗНИМ ВІСТРЯМ

**М. Цисар, О. Лисенко, В. Грушко, О. Щербаков, Є. Міцкевич**

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М.Бакуля НАН України  
вул. Автозаводська, 2, 04074 Київ, Україна  
e-mail: Ts\_maxim@ukr.net*

Запропоновано методики досліджень поверхні методом сканівної тунельної мікроскопії (СТМ) з легованим бором напівпровідниковим алмазним вістрям. Експериментальні дослідження на тестових зразках гідровуглецевих тонких плівок довели придатність СТМ з алмазним вістрям у формі піраміди Берковича отримувати зображення поверхні з нанометровою роздільною здатністю. Досліджено вплив наноструктури, легованого бором алмазного вістря СТМ на результати сканування поверхні на наномасштабному рівні. Показано, що методики нанотехнологічних досліджень в СТМ з напівпровідниковим алмазним вістрям мають брати до уваги локалізацію домішок бору в робочій зоні вістря.

*Ключові слова:* сканівна тунельна мікроскопія, наноструктура поверхні, легований бором алмаз.

Для успішного розвитку нанотехнологій потрібні відповідні методи дослідження характеристик матеріалів на наномасштабному рівні. До таких методів належить сканівна тунельна мікроскопія (СТМ). Від часу створення методу (Нобелівська премія з фізики 1986) [1–3], який довів принципову можливість відтворювати поверхню з атомною роздільною здатністю, за допомогою СТМ вдалося отримати унікальні наукові результати у різних галузях матеріалознавства, фізики, хімії та біології.

Найчастіше в СТМ використовують зонди з вольфрамовими вістрями. Під час сканування поверхні можливі тепло- та масоперенесення (ерозія та випаровування вістря у зоні взаємодії з поверхнею), що часто призводить до неконтрольованої зміни умов вимірювань, а відтак є можливим джерелом спотворення інформації про характеристики поверхні зразка. Найкращу стабільність форми вістря в СТМ може забезпечити вістря з алмазу. Оскільки природний алмаз є діелектриком, доцільно використовувати леговані бором алмази. Вперше вістря СТМ з алмазу, легованого бором, було запропоновано у праці [4]. Результати використання такого вістря [5] довели придатність СТМ для комбінованих досліджень поверхні на наномасштабному рівні методом інденування та сканування. При цьому досить часто для інденування важливо використовувати пірамідальні вістря з різними кутами при вершині.

У роботах [6, 7] запропоновані конструкції зондів СЗМ, оснащених вістрями з напівпровідникового алмазу, отриманого методом іонної імплантації. Однак метод іонної імплантації зазвичай охоплює операцію відпалу, що може призводити до графітизації алмазу з відповідним погіршенням робочих характеристик вістря. Відомі також випадки застосування як вістрей нанозондів природних монокристалів алмазу, які мають електропровідні включення [8].

За участю авторів цієї статті розроблені нанозонди для СТМ з синтетичних легованих бором монокристалів алмазу, одержаних методом температурного градієнта [9, 10]. У зазначених роботах алмазне вістря загострювалося у вигляді піраміди Берковича. Леговані бором монокристали алмазу, окрім власне атомів бору, що в якості атомів заміщення посідають місця атомів вуглецю, мають дрібнодисперсні включення, які утворюють ниткоподібні та стрічкоподібні скупчення у діагональних прошаруваннях (слідах наростання вершин та ребер кристала) та включення, що скупчуються у центральних частинах пірамід росту граней. Така будова призводить до того, що в робочій зоні вістря СТМ можуть опинитися різновключення, які будуть залучені до процесів тунелювання електронів під час сканування поверхні. Це може відбитися на точності відображення профілю поверхні на наномасштабному рівні.

З метою забезпечення достовірності нанотехнологічних вимірювань методом СТМ з напівпровідниковим алмазним вістрям потрібні детальні дослідження нановзаємодії легованого бором алмазу з поверхнею твердого тіла.

У цій статті наведено результати експериментальних та теоретичних досліджень застосування алмазних нанозондів із вістрям з легованого бором алмазу при скануванні поверхні методом СТМ.

Проведені дослідження належать до фундаментальної проблеми створення матеріалів із заданими властивостями та до програми наукового приладобудування, які виконуються згідно з планами науково-дослідницьких робіт НАН України.

Для виготовлення напівпровідникового вістря були використані два типи легованих бором монокристалів алмазу, які мають напівпровідникові властивості. Монокристали були отримані методом спонтанної кристалізації вирощуванням в умовах температурного градієнта на затравці в зоні термодинамічної стабільності з розплавів нікель–марганець–вуглець евтектичного складу [11] та залізо–алюміній–бор–вуглець [12]. Джерелом вуглецю був графіт марки МГОСЧ-7-3 з вмістом домішок інших елементів не більше 0,007%. Для легування використовувався бор частотою не менше 99,9% ат., у вигляді порошку з дисперсністю  $\sim 10,0$  мкм, який додавали в шихту для синтезу в кількості 0,6...2,0% мас. Синтез проводився під тиском 4,0...4,2 ГПа та за температури 1260...1300°C (для системи Ni-Mn-C) та тиском 5,0...5,5 ГПа за температури 1350...1450°C (для системи Fe-Al-B-C).

Характерною властивістю легованих бором монокристалів є їх секторіально-зональна будова, зумовлена вибірковою адсорбцією структурних домішок різними гранями. Зокрема, грані (111) адсорбують переважно нікель, залізо та бор, грані (100) – азот. Грані, що ростуть повільно, адсорбують більше домішок, але розподілені вони в пірамідах зростання рівномірніше, ніж у пірамідах зростання швидкоростучих граней. Останні захоплюють домішки макронашаруваннями росту нерівномірно, через що утворюється зональність пірамід нарощування. У проведених раніше дослідженнях з'ясовано, що домішки бору (який забезпечує електропровідність алмазу) переважно адсорбується гранями росту  $\langle 111 \rangle$ . Це спричинює неоднаковість електричної провідності кристалів у різних кристалографічних напрямках. При виготовленні зонду вершину його вістря важливо формувати з урахуванням такої неоднорідності, що

ускладнює процес обробки алмазу. Для експериментів було виготовлено 15 нанозондів з алмазними пірамідальними вістрями (8 з монокристалів, синтезованих в системі Ni-Mn-C та 7 з монокристалів, синтезованих в системі Fe-Al-B-C). Процес відбирання алмазів та виготовлення нанозондів виконували згідно з методикою, наведеною у праці [10]. На рис. 1 показано оптичне зображення легованого бором монокристала алмазу, а також електронно-мікроскопічне зображення вершини алмазного вістря, загостреного у вигляді піраміди Берковича.

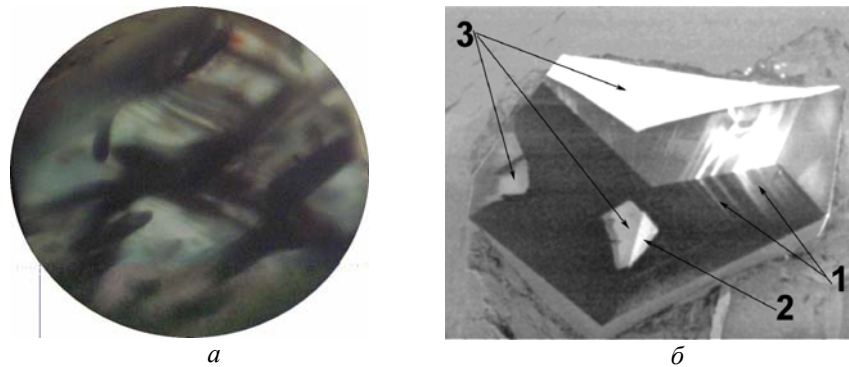


Рис. 1. Структура легованого бором алмазного вістря STM: *a* – оптичне зображення розподілу домішок у монокристалі алмазу, *б* – растрове електронно-мікроскопічне зображення виготовленого вістря зонду, одержане комбінацією режимів потенціального контрасту та катодо-люмінесцентного; 1 – зона росту; 2, 3 – піраміди росту

Метою експериментів був порівняльний аналіз результатів сканування поверхні тестових зразків за однакових умов роботи STM з використанням вістрів з різних алмазів. Як зразок використовували гідровуглецеві (а-С:Н) плівки [13], поверхня яких (теоретично) вважається “атомарно гладкою” [14].

Експерименти проводили на STM, розробленому за участю авторів [15]. Процес сканування керується спеціально розробленим програмним забезпеченням. Вістря переміщується вздовж лінії (рядка) на поверхні зразка, спочатку в прямому, а потім в зворотному напрямі, після цього переходить на наступний рядок. Переміщують вістря за допомогою п’єзокерамічного сканера з постійним кроком ( $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ) подачею пилкоподібної напруги, що формується цифро-аналоговим перетворювачем із забезпеченням зворотного зв’язку за тунельним струмом протягом усього сканування. Інформацію щодо рельєфу поверхні знімають у разі прямого руху вістря.

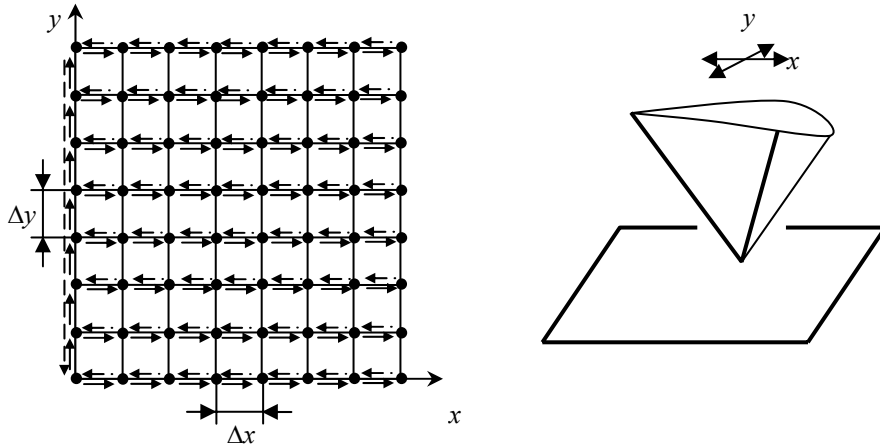


Рис. 2. Методика сканування поверхні в СТМ з алмазним вістря

Кожним виготовленим нанозондом було проведено не менше десяти сканувань одного й того самого зразка. Результати експериментів за характером отриманих зображень поверхні можна розділити на дві групи: СТМ-зображення плоскої поверхні, та СТМ-зображення поверхні з канавками.

СТМ-зображення тестового зразка трьома нанозондами з алмазними вістрями, виготовленими з монокристалів синтезованих в системі Ni-Mn-C та чотирма нанозондами з алмазними вістрями, виготовленими з монокристалів, синтезованих у системі Fe-Al-B-C були подібними одне до одного та показали профіль поверхні нанометрово гладкої форми. Приклад таких гладких зображень показаний на рис. 3.

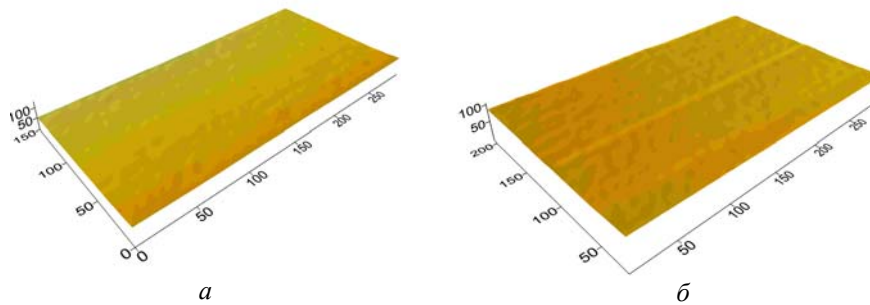


Рис. 3. Тривимірні СТМ-зображення поверхні а-С:Н плівки: *a* – фрагмент поверхні гладкої поверхні з перепадом висот 1,3 нм; *б* – фрагмент гладкої поверхні перепадом висот 2,4 нм. Шкали наведено в нанометрах

Унаслідок експериментів іншими нанозондами (5 з алмазів, синтезованих в системі Ni-Mn-C та 3 з алмазів, синтезованих в системі Fe-Al-B-C) були одержані СТМ-зображення, на яких наявні характерні канавки, орієнтовані вздовж напрямку сканування (рис. 4), причому кількість канавок завжди відповідала кількості проходів під час сканування. Глибина канавок становила 3–5 нм.

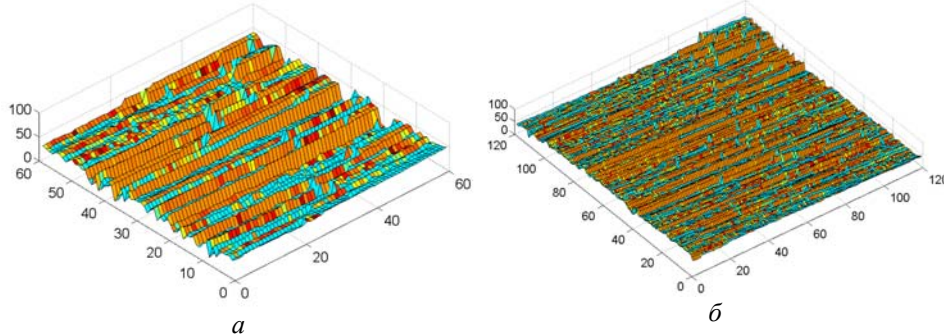


Рис. 4. Тривимірні STM-зображення а-С:Н плівки з канавками паралельними напрямку сканування: *a* – крок ліній сканування 1 нм, кількість точок дискретизації 60х60; *б* – крок ліній сканування 1 нм, кількість точок дискретизації 120х120. Шкали наведені в нанометрах

Проведені експерименти довели здатність STM з легованим бором алмазним вістрям у формі піраміди Берковича отримувати зображення поверхні з нанометровою роздільною здатністю (рис. 3). Водночас при використанні частини вістер експериментальні результати показували STM-зображення з характерними “канавками” (рис. 4). Ці відмінності не залежали від типу легованих бором алмазів, які використовувались як вістря STM. Причиною отримання зображень з канавками може бути або апаратна похибка, спричинена особливостями режиму сканування напівпровідниковим алмазним вістрям STM, або дряпанням поверхні під час сканування.

Достовірність STM-зображень оцінювали, керуючись вимогами можливості відтворення як “гофрування” поверхні, так і різноманітних “вертикальних” утворень (терас, сходинок, нерівностей). При цьому брали до уваги параметри сканування, апаратні параметри приладу (точність стеження зворотного зв’язку по постійному струму) та атомарну структуру електродів.

Спочатку, використовуючи формулу для тунельного струму  $I_t$  :

$$I_t = \frac{2e^2}{\hbar} V_t \left( \frac{\text{Im} \lambda_p \rho_s(d, E_F)}{D(\lambda_s, G_s)} + \frac{\text{Im} \lambda_s \rho_p(d, E_F)}{D(\lambda_p, G_p)} \right)$$

обчислювалася залежність тунельного струму від тунельної відстані [9, 16].

У цій формулі:  $d$  – тунельна відстань,  $\lambda_s$ ,  $\lambda_p$  – відповідні коефіцієнти відбиття електронних хвиль від зразка та вістря.  $D(\lambda_s, G_s)$ ,  $D(\lambda_p, G_p)$  – так звані ренормалізуючі знаменники, наявність яких зумовлена врахуванням ефекту міжелектродного відбиття електронних хвиль.

Далі, на основі запропонованої Терсоффом [17] функції роздільної здатності мікроскопа  $F$ :

$$I_t(x) = \int I_0(x-y)F(y)dy.$$

Визначали точність утримання зворотним зв’язком STM постійного значення тунельного струму, достатню для розрізнення заданої атомарної структури вздовж осі сканування.

В наведеній вище формулі струм  $I_t$  в системі вістря – зразок дається згортокою ідеалізованого струму  $I_0$  та функції роздільної здатності мікроскопа  $F$ . Величину  $I_0$

визначають за Терсоффом [17] через варіацію локальної електронної густини станів  $\rho$ , яку обчислюють у так званій референсній площині  $z_r$ :

$$I_0 \propto \frac{\rho(x, z_r) - \rho_0(z_r)}{\rho_0(z_r)},$$

де  $x$  – вісь сканування у площині зразка,  $z$  – положення голки по осі, перпендикулярній до площини зразка,  $\rho_0$  – усереднена за довжиною інтегрування  $L$  локальна електронна густина станів:

$$\rho_0(z) \equiv L^{-1} \int \rho(x, z) dx.$$

Здійснена оцінка засвідчила, що при заданих параметрах проведених експериментів з контролем зворотного зв'язку мікроскопа за постійним значенням тунельного струму  $I_t=1,5$  нА та величиною тунельної напруги  $V_t=0,5$  В в системі алмазне вістря – гідровуглецева плівка, похибка у вимірюванні приладом вертикальних структур на поверхні  $\Delta Z$  не повинна перевищувати 1 Å. Оскільки глибина канавок, представлених на рис. 4, становить 3–5 нм, можна зробити висновок, що отримане зображення канавок не спричинене апаратною похибкою, пов'язаною з реєстрацією та утриманням системою зворотного зв'язку приладу постійного значення тунельного струму.

Розглянемо можливість отримання зображень у вигляді “канавок” за рахунок дряпання поверхні у разі її сканування. Найприйнятнішою для такого аналізу є модель Бінінга [3]. Особливість тунелювання електронів, яка полягає в експоненціальній залежності між тунельним струмом та тунельною відстанню теоретичне не визначає жодних перешкод використанню вістря досить тупої форми (в нашому випадку у формі піраміди Берковича) для одержання профілю поверхні з високою роздільною здатністю аж до атомного. Це пов'язано з тим, що в тунелюванні задіяна лише найближча до поверхні частина вістря (див. рис. 5, а).

Для такої зонної неоднорідної структури напівпровідникового вістря модель, наведена на рис. 5, а, може не відповідати реальним умовам роботи, оскільки передбачає матеріал вістря з однофазного матеріалу. Причини появи “канавок” в одержаному СТМ-зображенні можна проілюструвати моделлю, представленою на рис. 5, б. У випадку наявності на робочій зоні вістря включень з підвищеною електропровідністю, режим тунелювання буде встановлюватись за тунельним проміжком саме на цій ділянці. При цьому ділянки вістря з меншою електропровідністю спричиняють дряпання поверхні у разі її сканування.

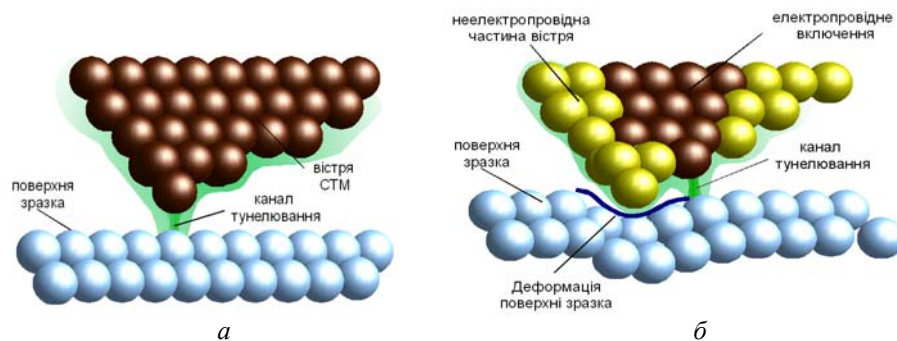


Рис. 5. Модель тунелювання електронів в СТМ: а – вістря з однофазного металу; б – вістря з легованого бором алмазу

Експериментальні дослідження на тестових зразках гідровуглецевих плівок показали здатність СТМ з алмазним вістря́м отримувати зображення поверхні з нанометровою роздільною здатністю. При скануванні поверхні в режимі СТМ з легованим бором алмазним вістря́м можлива деформація поверхні за рахунок дряпання поверхні неелектропровідною частиною вістря́. Проведені дослідження довели, що для забезпечення достовірності СТМ-експериментів з використанням легованого бором алмазного вістря́ потрібно проводити попереднє тестування кожного вістря́ в режимі сканування поверхні та вибір вістер з оптимальною наноструктурою, що не викликають деформації поверхні зразка. СТМ з алмазним вістря́м у вигляді піраміди, яке має оптимальну локалізацію домішок бору в робочій зоні, може використовуватись для комбінованих досліджень поверхні методами індентування та сканування.

1. *Binnig G. and Rohrer H.* "Scanning Tunneling Microscopy"// Acta. Phys. Helv. 1982. Vol. 55. P. 726–735.
2. *Binnig G. and Rohrer H.* "Scanning Tunneling Microscopy"// Surface Science. 1985. Vol. 152. P. 17–26.
3. *Биннинг Д., Рорер Г.* Сканирующая туннельная микроскопия – от рождения к юности// Укр. фіз. журн. 1988. Т. 154. Вып. 2. С. 261–278.
4. *Kaneko R., Oguchi S.* Ion-Implanted Diamond Tip for a Scanning Tunneling Microscope // Jap. J. Appl. Phys. 1990. Vol. 29. P. 1854–1855.
5. *Bogy D. B.* Surface Modification and Measurement using a Scanning Tunneling Microscope with a Diamond Tip. Trans. of the ASME. J. Tribology, July 1992. Vol. 114. P. 493–498.
6. Патент US 6,902,716 B2. Fabrication of single crystal diamond tips and their arrays.
7. *Ph Niedermann et al.,* CVD diamond probes for nanotechnology, Appl. Phys. A. 1998. Vol. 66. P. S31–S34.
8. *Mesa B., Magonov S.* Novel Diamond/Sapphire Probes for Scanning Probe Microscopy Applications, ICN+T 2006 Abstract book. Vol. 173. 633 p.
9. *Lysenko S., Novikov N., Gontar A., Grushko V. et al.* "Combined Scanning Nanoindentation and Tunneling Microscope Technique by Means of Semiconductive Diamond Berkovich Tip" J. Phys. C. 2007. Vol. 61. P. 740–744.
10. *Лысенко О. Г., Новиков Н. В., Гонтарь А. Г. и др.* Полупроводниковое алмазное острие для комбинированной сканирующей зондовой микроскопии, 2006. Т. 28. № 6. С. 3–12.
11. Синтетические сверхтвердые материалы. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / Редкол.: Новиков Н.В. (отв.ред.) и др. К.: Наукова думка, 1986. 280 с.
12. *Novikov N.V., Nachala T.A., Ivakhnenko S.A. et al.* Property of semiconducting grown by the temperature-gradient method // Diamond and Related Materials, 2003. N 12. P. 1990–1994.
13. *Kutsay O. M., Gontar A. G., Novikov N. V. et al.* Diamond-like carbon films in multilayered interference coatings for IR optical elements // Diamond and Related Mat. 2001. P. 1846–1849.
14. *LiBassi, Ferrari A. C., Robertson J., Stolojan V. et al.* Density and sp<sup>3</sup> content in diamond-like carbon films by X-ray reflectivity and electron energy loss spectroscopy // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1999. P. 771–776.

15. Новиков, Грушко В.И., Лысенко О.Г. Определение нанотвёрдости тонких плёнок прямым методом // Серия материаловедение, синтез, спекание и свойства сверхтвёрдых материалов. 2000. С. 4–15.
16. Грушко В.И., Лысенко О.Г. Аналітична модель параметрів тунелювання електронів при наноструктурних та наноакустичних дослідженнях методом тунельної мікроскопії // Наносистеми, наноматеріали та нанотехнології. 2004. Т. 2. № 3. С. 795–804.
17. Tersoff J. Sample-depended resolution in scanning tunneling microscopy // Phys. Rev. 1989. Vol. B39. 1052 p.

### PECULIARITIES OF THE TECHNIQUES OF THE NANOSTRUCTURAL MATERIAL SURFACE STUDIES USING SEMICONDUCTIVE DIAMOND TIP-ASSISTED SCANNING TUNNELING MICROSCOPY

M. Tsysar, V. Hrushko, E. Mitskevych, O. Shcherbakov, O. Lysenko

*V.M.Bakul Institute for Superhard Materials  
of the National Academy of Science  
Avtozavodskaya Str., 2, 04074 Kiev, Ukraine*

Techniques of the utilization of diamond nanoprobe with boron-doped diamond tips in scanning-tunneling microscopy-assisted (STM-assisted) nanotechnological studies are described. Experimental studies on the test samples of the hydro-carbon thin films demonstrated the ability of STM with diamond tip shaped in Berkovich's pyramid to image surface with nanometric resolution. The effect of the nanostructure of the boron-doped diamond STM tip on the validity of the nanoscale surface imaging was investigated. The necessity of taking into account the localization of impurities in the working zone of semiconductive diamond tips for nanotechnological studies is demonstrated.

*Key words:* scanning tunneling microscopy, surface nanostructure, boron-doped diamond.

### ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИК НАНОСТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМ АЛМАЗНЫМ НАКОНЕЧНИКОМ

М. Цисар, О. Лысенко, В. Грушко, О. Щербаков, Е. Мицкевич

*Институт сверхтвёрдых материалов им. В.М.Бакуля НАН Украины  
ул. Автозаводская, 2, 04074 Киев, Украина*

Предложены методики исследований поверхности методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с легированным бором полупроводниковым алмазным наконечником. Экспериментальные исследования на тестовых образцах гидроуглеводных тонких пленок доказали пригодность СТМ с алмазным наконечником в форме пирамиды Берковича получать изображение поверхности с нанометрической разрешающей способностью. Исследовано влияние наноструктуры легированного бором алмазного наконечника СТМ на результаты сканирования поверхности на наномасштаб-



ном уровне. Показано, что методики нанотехнологических исследований в СТМ с полупроводниковым алмазным наконечником должны принимать во внимание локализацию примесей бора в рабочей зоне наконечника.

*Ключевые слова:* сканирующая туннельная микроскопия, наноструктура поверхности, легированный бором алмаз.

Стаття надійшла до редколегії 02.06.2008

Прийнята до друку 20.07.2009