

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

---

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО

---

СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ И  
АТОМАРНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И  
НАНОСТРУКТУР

Учебное пособие

Санкт-  
Петербург  
2022

Рыков С.А. Сканирующая туннельная микроскопия и атомарно-силовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур : учеб. пособие /– СПб., 2022. – 75 с.

В учебном пособии на примерах сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) и атомарно-силового микроскопа (АСМ) рассмотрены основные принципы сканирующей зондовой микроскопии. Изложены физические основы их действия, описаны современные конструкции СТМ и АСМ. Рассматриваются результаты их практического применения к исследованию и диагностике полупроводниковых материалов и наноструктур.

Учебное пособие рекомендуется студентам бакалавриата по направлению подготовки 16.03.01 «Техническая физика» профиль 16.03.01\_11 «Полупроводниковая фотоника и наноэлектроника» и студентам магистратуры по направлению подготовки 16.04.01 «Техническая физика» профиль 16.04.01\_01 «Физика и техника полупроводников».

Ил. 34. Библиогр.: 20 назв.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 3	
Глава 1. Сканирующая туннельная микроскопия и локальная туннельная спектроскопия. ....	6
1.1. Физические основы туннелирования. ....	6
1.2. Принцип работы СТМ .....	12
1.3. Конструкции современных СТМ. ....	17
1.4. СТМ исследование топографии поверхности полупроводников. ....	30
1.5. СТМ/ЛТС исследование полупроводниковых материалов и структур.....	40
1.6. СТМ/ЛТС исследование графена на микроструктурированной подложке. ....	54
Глава 2. Атомарно-силовой микроскоп.....	60
1.1. Принцип действия АСМ.....	60
1.2. Применение АСМ для исследования полупроводниковых материалов и наноструктур. ....	69
Заключение. ....	72
Список использованной литературы.....	73

## **Введение.**

Сканирующие зондовые микроскопы (scanning probe microscopes – SPM) – это целое семейство новых уникальных приборов, позволяющих изучать свойства поверхности материалов (в ряде случаев и их объема вблизи поверхности) с очень высоким пространственным разрешением – вплоть до атомарного разрешения. За создание первого из них – сканирующего туннельного микроскопа (СТМ, scanning tunneling microscope – STM) Г.Биннингу и Г.Рореру [1] в 1986 была присуждена Нобелевская премия по физике. В настоящее время существует более десяти различных типов сканирующих зондовых микроскопов, но все они имеют общую структуру и компоненты (рис. 1).

Основным элементом микроскопа является зонд – тонкая игла из проводящего или диэлектрического материала. В рабочем положении зонд располагается на расстоянии порядка единиц или долей нанометра от поверхности образца. Рабочее положение зонда устанавливают с помощью устройства грубого подвода и сканера. Устройство грубого подвода обеспечивает контролируемое сближение зонда с поверхностью вплоть до вступления в действие следящей системы, которая поддерживает заданное положение зонда относительно поверхности. Следящая система регистрирует вертикальное положение зонда относительно поверхности и через обратную связь подает сигнал на пьезоэлектрический сканер, который способен перемещать зонд по оси Z и корректировать его удаление от поверхности образца. Сканер обеспечивает также перемещение зонда вдоль осей X и Y, что необходимо для получения растрового изображения поверхности. Работа всех узлов зондового микроскопа контролируется компьютером, с помощью которого также осуществляется накопление данных и может быть построено изображение поверхности образца.

Сканирующие зондовые микроскопы широко используются для исследования полупроводниковых материалов и структур. Подробный обзор очень большого числа выполненных исследований не входит в задачи настоящего учебного пособия – в нем в качестве демонстрации возможностей методики рассмотрены лишь некоторые из них. При подготовке рукописи пособия частично использовались обзорные монографии [2-5]. Ссылки на приведенные в тексте пособия оригинальные результаты указаны либо в этих обзорах, либо приведены в списке литературы. В пособии широко использованы результаты СТМ экспериментов, проведенных автором с сотрудниками.

В русскоязычной научной литературе практически отсутствуют монографии и учебники, посвященные применению сканирующей зондовой микроскопии для изучения полупроводниковых материалов и

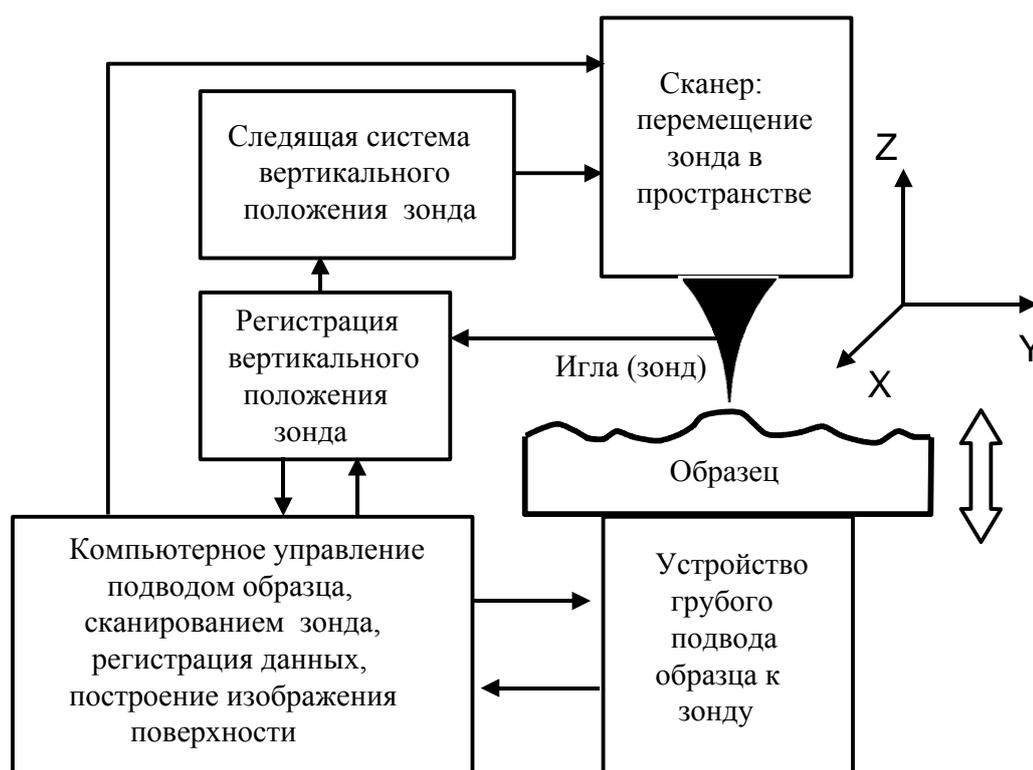


Рис. 1 . Структурная схема сканирующего зондового микроскопа.

наноструктур. Настоящее учебное пособие в какой-то мере может заполнить этот пробел. В пособии излагаются принцип действия, конструкции, рассматриваются примеры применения к изучению полупроводниковых материалов и структур двух наиболее распространенных зондовых микроскопов – сканирующего туннельного микроскопа и атомарно-силового микроскопа (АСМ, atomic force microscope – AFM).

Предполагается, что студенты прослушали курсы квантовой механики, основных разделов физики твердого тела и физики полупроводников. Учебное пособие рекомендуется студентам бакалавриата по направлению подготовки 16.03.01 «Техническая физика» профиль 16.03.01\_11 «Полупроводниковая фотоника и наноэлектроника» и студентам магистратуры по направлению подготовки 16.04.01 «Техническая физика» профиль 16.04.01\_01 «Физика и техника полупроводников».

## **Глава I. Сканирующая туннельная микроскопия и локальная туннельная спектроскопия.**

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) является исторически первым из семейства зондовых микроскопов. В настоящее время он достаточно широко распространен в практике физических исследований и является одним из самых современных и мощных инструментов для изучения структуры поверхности, исследования энергетического спектра электронов для самых различных проводящих объектов [2, 3, 4, 5]. Он предоставляет уникальную возможность непосредственного наблюдения распределения электронной плотности на поверхности твердых тел с пространственным разрешением от единиц микрон вплоть до атомарного. С помощью СТМ возможны измерения туннельных вольтамперных характеристик (ВАХ) в отдельных точках исследуемого участка поверхности – локальная туннельная спектроскопия (ЛТС). Туннельные ВАХ позволяют судить об особенностях электронного энергетического спектра материала (энергетическом положении краев зон в полупроводниках, величине энергетической щели в сверхпроводниках и т.д.). При этом имеется возможность получать информацию как о локальных свойствах этого спектра (его пространственной неоднородности, структуры примесей и дефектов и т.д.), так и объемных его характеристиках.

### **1.1. Физические основы туннелирования.**

В основе действия сканирующего туннельного микроскопа лежит квантовый эффект, который заключается в способности электронов туннелировать сквозь достаточно узкий потенциальный барьер, ширина  $d$  которого сопоставима с длиной волны Де-Бройля электронов.

В первом порядке теории возмущений ток между двумя проводниками,

разделенными таким барьером, может быть записан в виде [2]:

$$I(V) = \frac{2\pi e}{\hbar} \cdot \sum_{r,l} [f(E_r) - f(E_l)] \cdot |M_{rl}|^2 \delta(E_l + V - E_r), \quad (1.1)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $f(E)$  – функция распределения Ферми,  $V$  – напряжение смещения между проводниками-электродами,  $M_{rl}$  – туннельный матричный элемент между электронными состояниями левого и правого электродов с волновыми функциями  $\psi_r$  и  $\psi_l$ ,  $E_r$  и  $E_l$  – энергии этих состояний. Для квазинепрерывного спектра электронных состояний в электродах ВАХ туннельного контакта может быть описана феноменологическим выражением [6]:

$$I(V) = C \cdot \int_0^{\infty} g_r(E) g_l(E) D(E) \cdot [f(E) - f(E + eV)] dE, \quad (1.2)$$

где  $C$  – константа,  $D(E)$  – коэффициент прозрачности туннельного барьера,  $g_r(E)$  и  $g_l(E)$  – плотность делокализованных электронных состояний в правом и левом электродах контакта. Как показал опыт, феноменологическая формула для туннельного тока достаточно хорошо описывает большинство экспериментальных кривых. Поэтому в дальнейшем мы будем пользоваться именно этим выражением для туннельного тока.

Рассмотрим туннельный контакт между металлическим и полупроводниковым электродами (рис. 2 а,б). При надлежащем выборе материала для металлического электрода можно предположить, что плотность электронных состояний в нем практически не изменяется в интервале энергий, актуальном для полупроводникового материала (по крайней мере – для узкозонных полупроводников). В этом случае можно пренебречь энергетической зависимостью плотности электронных состояний в металле и включить ее в прединтегральную константу  $C$ . В пределе низких температур, при аппроксимации функции распределения Ферми в виде ступеньки, выражение для ВАХ туннельного контакта металл-

полупроводник (МДП контакта) в системе отсчета энергии, привязанной к полупроводниковому электроду, приобретает вид:

$$I(V) = C \cdot \int_{E_F}^{E_F + eV} g(E) D(E) dE, \quad (1.3)$$

где,  $g(E)$  и  $E_F$  – плотность электронных состояний и уровень Ферми в полупроводниковом электроде.

Как следует из (1.3), анализ особенностей измеренной в эксперименте ВАХ туннельного МДП контакта дает возможность получить прямую информацию о плотности электронных состояний полупроводникового электрода. Такой метод исследования энергетического спектра полупроводников носит название туннельной спектроскопии.

В выражении (1.3) помимо плотности электронных состояний присутствует коэффициент прозрачности туннельного барьера  $D$ , который зависит от формы барьера. Однако при любой форме потенциального барьера (прямоугольной, трапецеидальной, квазиклассически плавной и т.д.) основной является экспоненциальная зависимость  $D$  от параметров барьера – его высоты и ширины. Для прямоугольного потенциального барьера высотой  $U_0$  и шириной  $d$  коэффициент туннельной прозрачности имеет вид [7]:

$$D(E) = A \cdot \exp(-2 \cdot \kappa \cdot d), \quad (1.4)$$

$$\text{где } A = \frac{16kq\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2) \cdot (q^2 + \kappa^2)}, \quad \kappa^2 = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}, \quad (1.5)$$

$E$  – энергия электронов,  $k$  и  $q$  – волновые векторы электронов в левом и правом электродах, а  $\kappa$  – константа затухания в барьере. В квазиклассическом приближении для потенциального барьера, имеющего по координате  $x$  форму  $U(x)$  коэффициент прозрачности может быть записан в виде [8]:

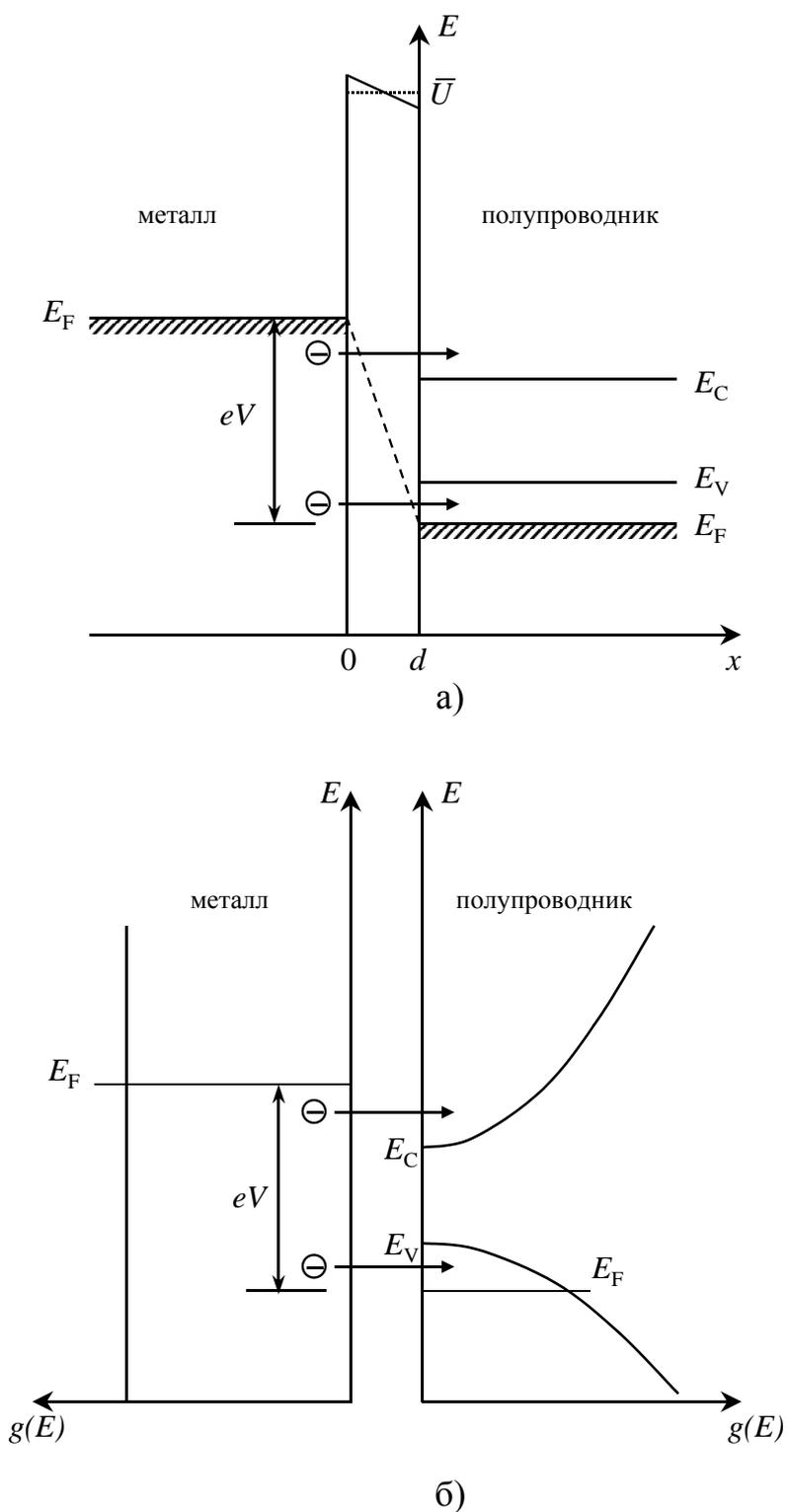


Рис. 2. Энергетические диаграммы туннельного МДП контакта в представлениях координатном (а) и плотности электронных состояний электродов (б) ( $d$  – ширина потенциального барьера,  $\bar{U}$  – его средняя высота,  $E_C$  и  $E_V$  – дно зоны проводимости и потолок валентной зоны полупроводникового электрода).

$$D(E) = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \cdot \int_{x_1}^{x_2} [2m(U(x) - E)]^{1/2} dx \right\} \quad (1.6)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  – классические точки поворота.

Предэкспоненциальный множитель зависит от модели, используемой для расчета коэффициента прозрачности: он равен единице в квазиклассическом приближении (1.6) и содержит степени энергии в других модельных аппроксимациях. Форма туннельного потенциального барьера в реальных МДП структурах не известна с достаточной степенью точности, поэтому рассчитать коэффициент его туннельной прозрачности не удастся. Из этого факта следует важный вывод: из туннельных экспериментов практически невозможно получить количественную информацию о величине плотности электронных состояний в полупроводниковом электроде. Однако с помощью туннельной спектроскопии возможно изучать относительные изменения электронной плотности в полупроводниковом электроде, определять энергетическое положение краев разрешенных зон, примесных зон и других особенностей энергетического спектра, что в целом ряде приложений представляет несомненный практический интерес.

Предэкспоненциальный множитель в коэффициенте прозрачности туннельного барьера обычно полагают равным единице, что формально справедливо только в квазиклассическом приближении. Другими словами, этот множитель включают в функцию  $g(E)$ , которую называют туннельной плотностью электронных состояний в полупроводниковом электроде. Степень ее соответствия обычной функции плотности электронных состояний в полупроводниках может быть установлена путем сравнения полученных в туннельных экспериментах данных с результатами других методов исследования энергетического спектра полупроводников.

При достаточно большой средней высоте потенциального барьера  $\bar{U}$  (при туннелировании в вакууме высота барьера примерно равна работе

выхода полупроводника или металла–  $4\div 5$  эВ) во всем диапазоне напряжений смещения  $V$ , актуальном для полупроводникового электрода, выполняется условие  $eV = E \ll \bar{U}$ . В этом случае коэффициент туннельной прозрачности  $D = \exp(-2/\hbar \cdot \sqrt{2m\bar{U}} \cdot d)$  можно считать не зависящим или, по крайней мере, слабо зависящим от напряжения смещения  $V$ . Это утверждение, безусловно, требует экспериментального подтверждения в каждом случае реальных туннельных контактов. При таких условиях выражение для туннельного тока (1.3) приобретает вид:

$$I(V) = C \cdot D \cdot \int_{E_F}^{E_F + eV} g(E) dE = C \cdot \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m\bar{U}} \cdot d\right) \cdot \int_{E_F}^{E_F + eV} g(E) dE. \quad (1.7)$$

Туннельный ток, как видим, экспоненциально зависит от расстояния между электродами. Оценки показывают, что ток изменяется по величине на порядок и больше при изменении расстояния между электродами всего лишь на несколько ангстрем. Этот факт имеет принципиальное значение для работы туннельного микроскопа.

## 1.2. Принцип работы СТМ.

Основная идея, лежащая в основе СТМ, очень простая, ее иллюстрирует рис. 3. Острую металлическую иглу-зонд помещают настолько близко к поверхности проводящего образца, что электроны способны с помощью туннельного эффекта преодолевать вакуумный промежуток, разделяющий иглу и образец. Если между иглой и образцом приложено напряжение смещения  $V$ , то между ними течет ток, который, как обсуждалось выше, очень сильно зависит от расстояния иглы до поверхности образца. Положение иглы в пространстве с высокой точностью контролируют пьезоэлектрическим сканером, способным перемещать иглу в трех взаимно перпендикулярных направлениях. В плоскости ХУ проводят растровое сканирование иглой вдоль поверхности образца. Во время сканирования следящая система с обратной связью поддерживает туннельный ток постоянным, перемещая с помощью сканера иглу в вертикальном направлении. При этом расстояние между иглой и поверхностью поддерживается с очень высокой степенью точности: стабилизация тока с точностью  $\Delta I/I \sim 0.1$  достигается перемещением иглы в вертикальном направлении в пределах менее чем  $0.1 \text{ \AA}$ . Таким образом, при сканировании кончик иглы повторяет рельеф поверхности. При любой координате иглы в плоскости ХУ может быть измерено напряжение, управляющее положением иглы вдоль оси Z, и получен массив данных, из которого может быть построено трехмерное топографическое изображение поверхности. Возможен и второй режим сканирования – при узкой частотной полосе обратной связи следящей системы. При этом поддерживается постоянным среднее расстояние между кончиком иглы и поверхностью образца и регистрируются быстрые изменения туннельного тока, которые несут в себе информацию о рельефе поверхности. Такой способ дает возможность максимально использовать быстродействие системы

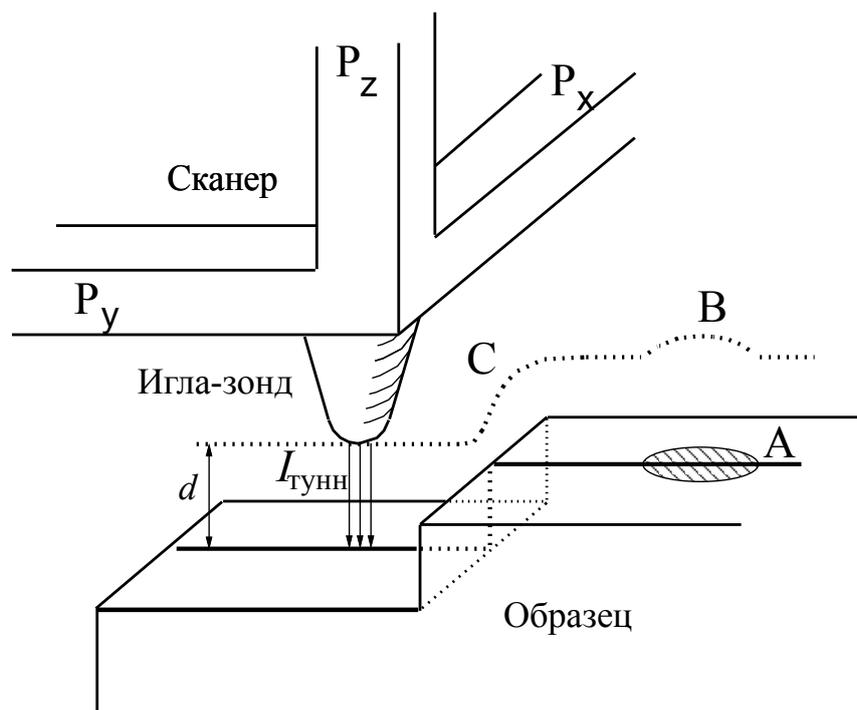


Рис. 3. Схематическое изображение сканирующего туннельного микроскопа.

регистрации и получать изображения поверхности «в реальном времени». Этот режим сканирования применяют для изучения гладких поверхностей, поскольку в случае неровной поверхности есть высокая вероятность касания иглой поверхности и ее разрушения.

Существует еще один режим работы туннельного микроскопа. В нем модулируют расстояние между иглой и поверхностью в небольших пределах на частоте, большей предельной частоты следящей системы, и измеряют величину модуляции туннельного тока  $I$  на этой частоте. Это дает возможность определить локальную величину  $d \ln I / dz$  и, следовательно, величину константы затухания  $\kappa$ , как это вытекает из выражений (1.4) и (1.7). Зная  $\kappa$ , легко рассчитать локальную величину потенциального барьера  $\bar{U}$ , которую также называют эффективной работой выхода. Таким образом, такой режим сканирования дает возможность изучать пространственное распределение работы выхода вдоль поверхности образца. Такие измерения могут оказаться важными для идентификации особенностей

топографических изображений. При сканировании иглой СТМ над участком поверхности с меньшей работой выхода (область А на рис. 3) следящая система, поддерживающая постоянный туннельный ток, отодвигает иглу от поверхности (область В траектории кончика иглы). Это регистрируется как выпуклое образование на поверхности, которого на самом деле нет.

Игла СТМ имеет конечный радиус, что может приводить к отличиям СТМ изображений от реальной топографии поверхности. Например, прямоугольная ступенька на поверхности образца регистрируется как ступенька с плавным краем (область С траектории иглы на рис. 3). Более того, существуют ограничения на пространственное разрешение, с которым могут быть изучены особенности топографии даже достаточно гладкой поверхности образца. Можно сделать простую оценку этого ограничения.

Рассмотрим иглу параболической формы  $z = x^2/2R$  ( $R$  – радиус кривизны кончика иглы). В этом случае расстояние точки иглы с координатой  $x$  до поверхности равняется  $d + x^2/2R$  и туннельный ток, в соответствии с (1.4) и (1.7), зависит от  $x$  как  $I(x) \sim \exp(-kx^2/R)$ . Таким образом, туннельный ток имеет вдоль поверхности профиль Гауссиана со среднеквадратичной полушириной  $\sim 0.7(R/k)^{1/2}$ . Константа затухания  $k$  имеет обычно величину  $\sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ , поэтому игла даже с большим радиусом кривизны таким как  $1000 \text{ \AA}$  может обеспечить достаточно высокое пространственное разрешение  $\sim 50 \text{ \AA}$ . Можно изготовить металлическую иглу с радиусом кривизны несколько десятков ангстрем, но главное значение для получения атомарного разрешения имеет тот факт, что на самом деле поверхность иглы не является геометрически ровной. Принято считать, что лучшие СТМ изображения с атомарным разрешением получают, когда туннельный ток течет в основном через один или несколько атомов на кончике иглы. В этом случае удастся получить разрешение в плоскости поверхности порядка нескольких десятых долей ангстрема.

При изучении с помощью СТМ топографии поверхности можно

получить информацию о локальной плотности электронных состояний в области образца вблизи иглы. Для этого сканирование прерывают, размыкают обратную связь следящей системы, фиксируют напряжение  $V_z$ , которое с помощью пьезоэлектрического сканера управляет расстоянием  $d$  между иглой и поверхностью, и измеряют ВАХ туннельного контакта. Как следует из выражения (1.7), зависимость туннельного тока от напряжения смещения содержит информацию о плотности электронных состояний в образце. Дифференциальная проводимость  $\sigma$  МДП контакта при напряжении смещения  $V$  пропорциональна плотности электронных состояний в полупроводниковом электроде при энергии  $E_F + eV$ :

$$\sigma(V) = \frac{dI(V)}{dV} = C \cdot \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m\bar{U}} \cdot d\right) \cdot e \cdot g(E_F + eV) \quad (1.8)$$

Таким образом, измеряя ВАХ точечного туннельного контакта СТМ, можно получить информацию о плотности электронных состояний в приконтактной области полупроводника с характерным размером порядка длины свободного пробега электронов. Такой способ изучения особенностей энергетического спектра материалов называют локальной туннельной спектроскопией (ЛТС). Во многих случаях, особенно для узкозонных полупроводников, такие эксперименты для получения достаточного энергетического разрешения необходимо проводить при низких температурах, используя специальные конструкции СТМ, способные работать в таких условиях.

Модуляционная методика позволяет измерить непосредственно дифференциальную проводимость туннельного контакта. В этом случае напряжение смещения  $V_\Sigma$  задают двумя компонентами – медленно меняющимся напряжением развертки  $V$  и переменной составляющей  $V_\omega$  с постоянной малой амплитудой  $\delta V$  ( $V_\Sigma = V + V_\omega = V + \delta V \cos \omega t$ , где  $e \cdot \delta V \leq kT$ ). В результате туннельный ток содержит две составляющие. Медленно меняющийся туннельный ток  $I(V)$  соответствует “статической”

вольтамперной характеристике (1.6). Амплитуда переменной компоненты туннельного тока  $I_\omega(V)$  оказывается прямо пропорциональной плотности электронных состояний в полупроводниковом электроде при энергии  $E_F + eV$ :

$$I_\omega(V) = C \cdot D \cdot \int_{E_F + eV}^{E_F + eV + e\delta V \cos \omega t} g(E) dE \approx C \cdot D \cdot g(E_F + eV) e\delta V \cos \omega t \quad (1.9)$$

Отношение амплитуды переменного тока (1.9) к амплитуде модуляции напряжения смещения называют туннельной проводимостью  $\sigma$  МДП контакта:  $\sigma = I_\omega/\delta V$ . Как видим, эта величина совпадает с дифференциальной проводимостью туннельного контакта  $dI/dV$  (1.8). Необходимо, впрочем, заметить, что локальные туннельные спектры характеризуются значительно большим уровнем шумов в сравнении со спектрами, полученными в планарных туннельных структурах, которые известны уже более 30 лет. Это связано с воздействием на туннельный ток точечного контакта механических вибраций. Локальные туннельные ВАХ приходится измерять быстро – из-за наличия температурных дрейфов в системе СТМ контакта. Напряжение смещения необходимо модулировать на довольно больших частотах (порядка нескольких десятков килогерц и больше) – за пределами частотной полосы следящей системы. Все это затрудняет использование модуляционной методики при измерении локальных ВАХ, которая обеспечивает высокое энергетическое разрешение и низкий уровень шумов туннельной спектроскопии в планарных структурах. Однако и непосредственное измерение локальных ВАХ и затем их численное дифференцирование дают уникальную возможность изучать особенности плотности состояний в различных областях образца с субмикронными размерами, что особенно важно для диагностики полупроводниковых наноструктур и полупроводниковых материалов, которые используются для создания приборов нанoeлектроники.

### 1.3. Конструкции современных СТМ.

Современные СТМ различаются главным образом конструкциями сканера, устройства грубого подвода образца к игле, системами температурной стабилизации и термокомпенсации, тогда как электронные устройства управления практически одинаковы. Типовая блок-схема такого устройства будет рассмотрена ниже, а сейчас обратимся к основным частям распространенных конструкций СТМ.

Металлическая игла является одним из наиболее важных узлов СТМ. Геометрия иглы и ее химический состав оказывают влияние на качество как топографических, так и спектроскопических измерений. Лучшие СТМ изображения получают, когда туннелирование происходит в основном с одиночного атома на кончике иглы. Если же, например, на кончике иглы имеется два острия, через которые текут сравнимые по величине туннельные токи, то в СТМ эксперименте будет получено искаженное изображение поверхности – все особенности будут представлены дважды. Когда в туннельном токе участвует целая группа атомов, СТМ изображение поверхности будет представлять собой наложение друг на друга многих отдельных изображений, и визуализация тонких особенностей топографии поверхности окажется невозможной. Если атомы на кончике иглы окажутся неметаллическими, локальный туннельный спектр может дать неверную информацию о локальной электронной плотности образца. Неметаллические атомы на кончике иглы могут также приводить к нестабильности туннельного тока – такие атомы могут касаться поверхности образца при сканировании.

Качество иглы вплоть до отдельного атома на ее конце трудно проконтролировать, хотя ионно-полевой микроскоп и позволяет, в принципе, получить информацию о геометрии кончика иглы на субмикронном уровне. К счастью, очень сильная зависимость туннельного тока от расстояния

между электродами (как уже было сказано выше, ток может измениться на порядок при изменении этого расстояния всего лишь на несколько ангстрем) в большинстве случаев приводит к тому, что СТМ сам «находит» атом на игле – самый близкий к поверхности.

В настоящее время в СТМ наиболее широко используются иглы из вольфрамовой проволоки, заостренные электрохимическим способом, и механически заостренные иглы из проволоки сплава *Pt-Ir*. Один из способов изготовления иглы из вольфрамовой проволоки посредством электролитического травления иллюстрирует рис. 4. Электролитическое травление вольфрамовой проволоки диаметром  $0.2 \div 0.5$  мм происходит в капле 10% раствора щелочи КОН при приложенном постоянном напряжении  $V = 6-8$  В. Диаметр проволочного кольца  $\approx 1$  мм. В момент разрыва нижняя часть ( игла СТМ) падает в кювету с водой.

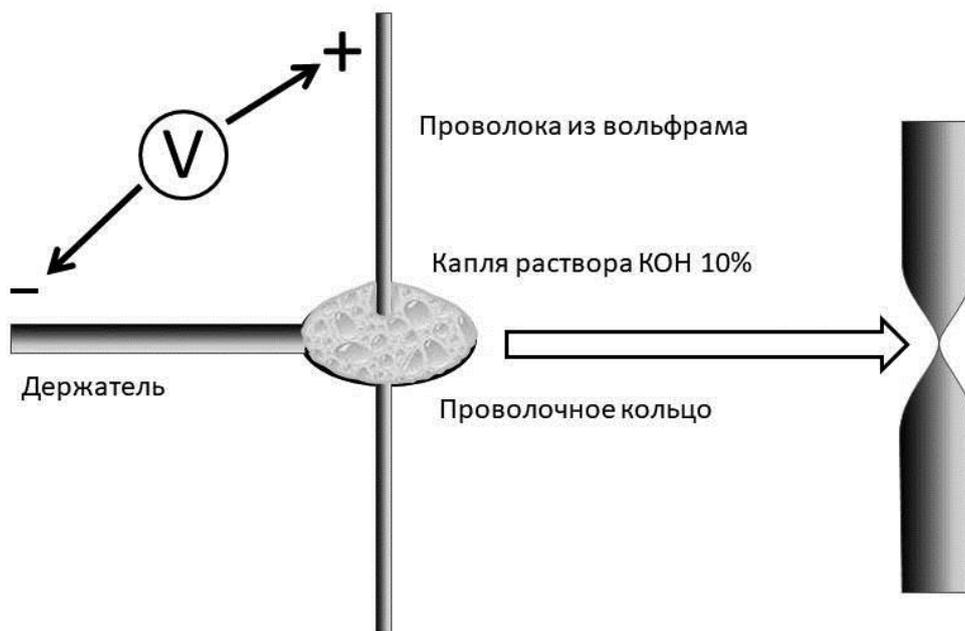


Рис. 4. Схематическое изображение устройства изготовления иглы СТМ с помощью электролитического травления.

Иглы из проволоки сплава *Pt-Ir* изготавливают с помощью специальных ножниц. Пластичность этого сплава такова, что при разрезании проволоки

под углом  $45^\circ$  к ее оси на срезе образуется острие, которое с высокой вероятностью имеет необходимую для качественных СТМ экспериментов геометрию.

Сканер – это устройство, позволяющее передвигать иглу СТМ вдоль поверхности образца в растровом режиме и контролировать расстояние между иглой и поверхностью. Сканер должен обеспечивать:

1. Высокое пространственное разрешение – менее  $1 \text{ \AA}$  в плоскости XY и  $0.05 \text{ \AA}$  в направлении Z (по нормали к поверхности).
2. Ортогональность перемещений – движение вдоль каждого из трех направлений должно быть независимым.
3. Линейность сканирования – перемещения иглы должны быть пропорциональны управляющему напряжению.
4. Высокую собственную резонансную частоту механических колебаний, что в первую очередь необходимо как для изоляции от внешних механических вибраций – чувствительность к вибрациям сканера, как и других узлов СТМ, обратно пропорциональна квадрату собственной резонансной механической частоты. Высокая резонансная частота необходима также для высокого быстродействия системы сканирования.
5. Настолько большие перемещения острия СТМ, чтобы иметь возможность изучения достаточно большого участка поверхности образца.

Лучшее согласование с такими требованиями в качестве материалов для сканеров имеют поляризованные (для придания им свойств кристалла) пьезокерамики ЦТС  $[Pb(Zr,Ti)O_3]$  с довольно высоким коэффициентом преобразования электроэнергии в механическую –  $\sim 40\%$ . Однако такие пьезокерамики имеют достаточно сильный гистерезис перемещений при смене направления изменения приложенного к ней электрического напряжения и связанную с этим эффектом нелинейность этих перемещений. Кроме этого, эти материалы имеют неприятный эффект, который называют крип («сгеер»). Он заключается в том, что при приложении к кристаллу

(поляризованной пьезокерамике) напряжения прямоугольной формы, размеры кристалла сначала изменяются скачком, а потом медленно меняются, достигая стационарного значения. Эти эффекты затрудняют линейризацию характеристик СТМ и калибровку зависимости перемещения иглы от напряжения. Избежать этих недостатков можно, если использовать монокристаллы ниобата лития, но они имеют значительно более низкий коэффициент пьезоэлектрического преобразования. При охлаждении пьезокерамики ЦТС до температуры жидкого гелия (4.2 К) гистерезис и крип практически исчезают, но коэффициент пьезопреобразования падает падает при этом в 6 - 8 раз. Магнитные системы на основе магнитострикции имеют практически ту же механическую жесткость, что и пьезокерамические системы, и позволяют производить большие перемещения – высокая плотность магнитной энергии технически легче достижима, чем электрической. Однако с точки зрения температурного дрейфа такие материалы для сканера не очень хороши, поскольку в них рассеиваются большие мощности. Пьезокерамики ЦТС в настоящее время наиболее широко используют в качестве материалов для сканеров СТМ, их недостатки минимизируют либо путем подгонки формы управляющих напряжений под линейные перемещения иглы, либо компьютерной коррекцией полученных СТМ изображений.

В современных СТМ используют три основных конструкции сканеров: сканер из трех взаимно перпендикулярных пьезокристаллов (трипод); сканер из поляризованной пьезокерамической трубки и сканер на основе биморфных материалов. Коэффициенты преобразования возрастают в этом ряду от десятков  $\text{Å}/\text{В}$  (удлинение кристаллов и трубок вдоль оси) до сотен (изгиб трубок) и тысяч (биморфные материалы). Наиболее распространен из них сканер из поляризованной пьезокерамической трубки, он обладает лучшими характеристиками, благодаря его компактности,

достаточно высокому коэффициенту пьезопреобразования и большой собственной механической резонансной частоте.

Трубчатый сканер (рис. 5) имеет 4 сегмента-электрода из серебряного покрытия равной площади на внешней поверхности трубки и один электрод на всей ее внутренней поверхности. Положение верхнего конца трубки фиксировано, а ее нижнему концу прикреплена игла СТМ. Электрическое напряжение, приложенное между двумя противоположными парами внешних электродов трубки, приводит к ее изгибу в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Таким образом осуществляют перемещение иглы в направлениях  $X$  и  $Y$  – вдоль поверхности образца. Перемещение иглы вдоль оси  $Z$  производят подачей напряжения между внешними и внутренним электродами. При этом происходит изменение длины трубки.

Для любого сканера перемещения иглы вдоль всех трех направлений должны быть прокалиброваны. Перемещения вдоль направления  $Z$  калибруют обычно с помощью интерферометра Майкельсона, а вдоль осей  $X$  и  $Y$  – при снятии СТМ изображений тестовых поверхностей. Из-за нелинейности коэффициента пьезопреобразования калибровку производят отдельно для больших и малых перемещений. В качестве тестовой поверхности для калибровки больших перемещений может служить дифракционная решетка с хорошо известным шагом (рис. 6а), а для малых – кристаллы пиролитического графита, на которых легко может быть получено СТМ изображение с атомарным разрешением (рис. 6б).

Для нормальной работы СТМ имеют большое значение два фактора – виброустойчивость конструкции и ее термостабильность. Виброустойчивость обеспечивают использованием устройств с высоким собственными резонансными частотами механических колебаний. Современные конструкции СТМ имеют резонансные частоты порядка 10 кГц и более. В таких микроскопах атомарное разрешение может быть достигнуто без

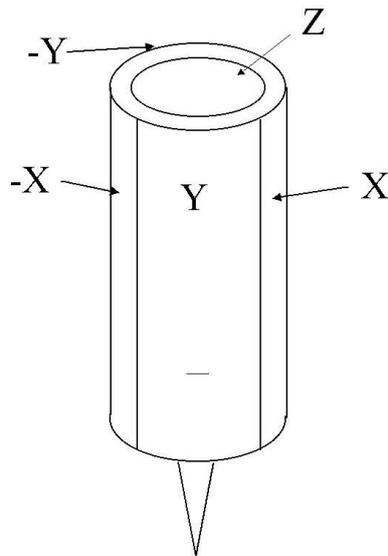
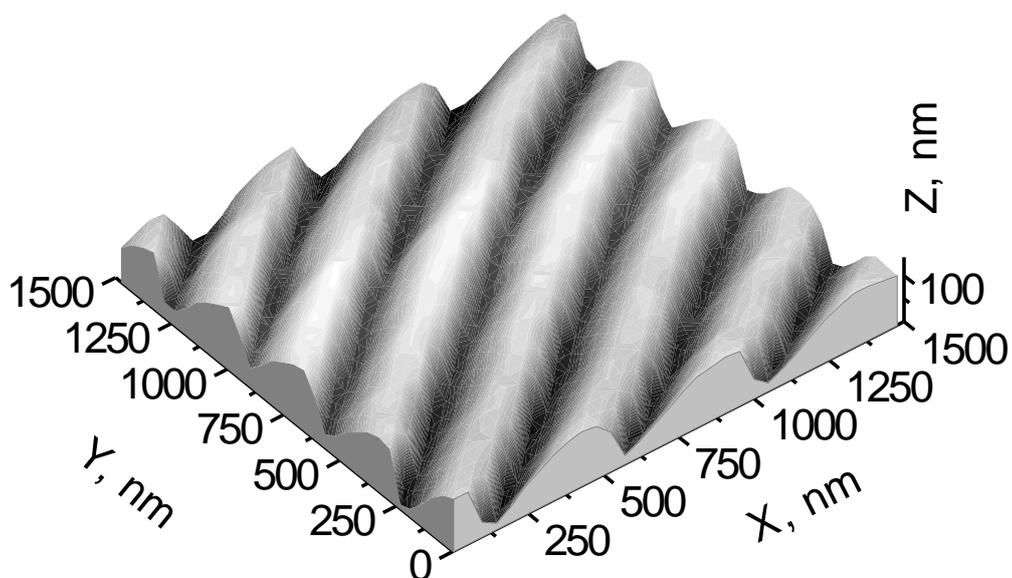
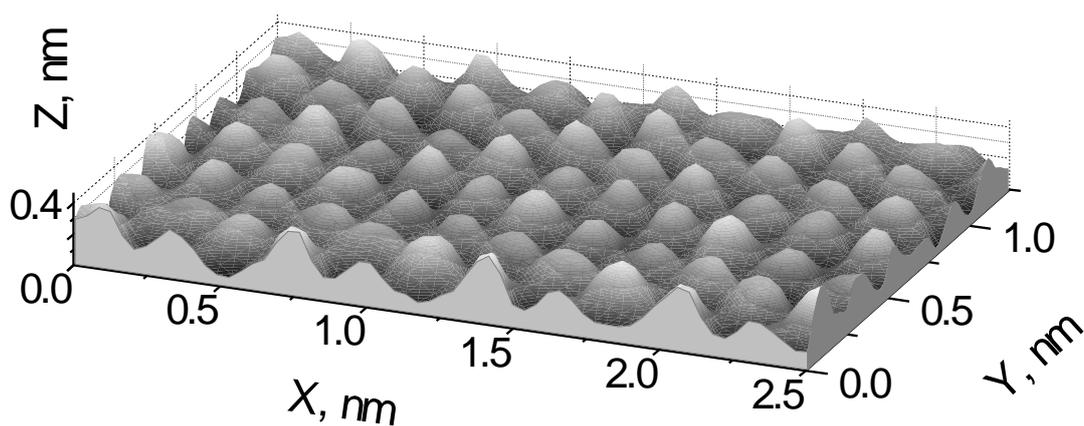


Рис. 5. Трубочатый сканер из поляризованной пьезокерамики (X, -X, Y и -Y – электроды на внешней поверхности трубки, Z – электрод на внутренней поверхности трубки).

принятия специальных мер виброзащиты, что было невозможно в конструкциях первых СТМ. Повышение резонансных частот достигается уменьшением размеров элементов, применением специальных жестких мембран, повышением симметрии конструкций. Термостабильность СТМ не столь чувствительна к размерам элементов конструкции. При изменении температуры в помещении теплообмен пропорционален площади поверхности, т.е. квадрату размера элементов  $L$ , тогда как теплоемкость пропорциональна их объему ( $L^3$ ). Скорость изменения температуры элементов  $dT/dt \sim 1/L$ , и в этом случае скорость изменения их размеров не зависит от  $L$ . Термостабильность обеспечивают максимально возможной стабилизацией температуры окружающей среды и средствами термокомпенсации (применением материалов с низким коэффициентом линейного расширения, использованием в качестве держателей образца тех же пьезокерамических материалов, что применяются в сканере и т.д.). Необходимо также минимизировать мощности сигналов, управляющих работой СТМ, поскольку даже в термокомпенсированных конструкциях



a)



б)

Рис. 6. Калибровочные СТМ изображения дифракционной решетки (а) и кристалла пиролитического графита (б).

локальные источники тепла могут создавать градиенты температур, приводящие к паразитным температурным дрейфам.

Одним их самых важных узлов СТМ является система грубого подвода образца к игле СТМ (или наоборот, иглы к образцу). Она должна обеспечивать сближение электродов туннельного контакта от расстояний порядка  $0.1 \div 1$  мм до расстояний  $< 10$  нм, при которых следящая система

способна зарегистрировать и «захватить» туннельный ток. При этом должно быть исключено касание иглы СТМ поверхности образца, при котором неминуемо произойдет и разрушение острия, и деформация поверхности.

В качестве примера одной из конструкций СТМ рассмотрим микроскоп, разработанный и изготовленный в Высшей инженерно-физической школе ИЭиТ СПбПУ [9]. Он предназначен для проведения СТМ экспериментов в широком диапазоне температур ( $1.2 \div 300$  К), обладает высокой механической резонансной частотой и, следовательно, высокой стабильностью и низкой чувствительностью к внешним вибрациям. Высокая жесткость конструкции микроскопа достигнута за счет ее компактности и применения в качестве системы грубого подвода вертикального инерциального пьезодвижителя. СТМ выполнен из немагнитных материалов, что позволяет проводить измерения в присутствии сильных магнитных полей.

Конструкция СТМ приведена на рис. 7. Пьезокерамические трубки 1 и 2 (изготовлены из керамики ЦТС 19) приклеены к керамическому основанию 3. Внутренняя пьезотрубка 1 является сканером, который перемещает закрепленную на его торце иглу в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Наружная пьезотрубка 2 приводит в действие пьезодвижитель грубого подвода образца к острию. К ее торцу приклеена кварцевая трубка 4, внутри которой находятся подвижные полуцилиндры 5 и 6. Полуцилиндры выполнены из немагнитной нержавеющей стали и прижимаются к внутренней поверхности кварцевой трубки бронзовой пружиной 7. К полуцилиндру 5 прикреплен держатель образца 8, выполненный также из нержавеющей стали. Иглу СТМ закрепляют на торце пьезотрубки через отверстие 9 с помощью специального устройства.

Система грубого подвода образца к острию приводится в действие при подаче на электроды наружной пьезокерамической трубки импульсов напряжения  $V_{\text{подв}}$  пилообразной формы (рис. 8)

При медленном увеличении напряжения, приложенного к внешней пьезотрубке, ее длина уменьшается, и образец вместе с держателем приближается к игле СТМ. Когда напряжение быстро уменьшается до нуля, длина пьезотрубки практически столь же быстро увеличивается. При этом держатель образца из-за его инерции проскальзывает по стенкам кварцевого цилиндра. В результате образец оказывается расположенным ближе к игле на один шаг. Таким образом осуществляется пошаговый подвод образца к игле СТМ. Изменение направления движения достигается путем изменения формы импульсов. Минимальный шаг системы грубого подвода (~11 нм) при комнатной температуре соответствует амплитуде управляющего импульса 15 В при движении вверх. Обычно при грубом подводе использовали

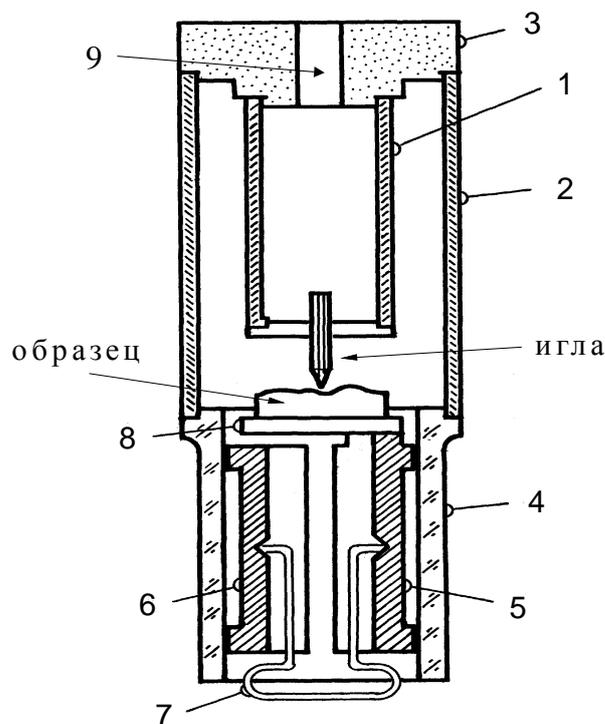


Рис. 7. Конструкция сканирующего туннельного микроскопа с пьезоэлектрической системой подвода образца к острию (1 – сканер, 2 – пьезотрубка, 3 – керамическое основание, 4 – кварцевая трубка, 5 и 6 – подвижные полуцилиндры, 7 – пружина, 8 – держатель образца, 9 – отверстие для установки иглы СТМ).

импульсы амплитудой  $20 \div 30$  В, при этом скорость движения держателя образца составляла  $\sim 1$  мм в минуту. При температуре  $T = 4.2$  К вследствие уменьшения чувствительности пьезокерамики примерно в 6 раз движение осуществляли при амплитуде импульсов  $110 \div 130$  В. Максимальная

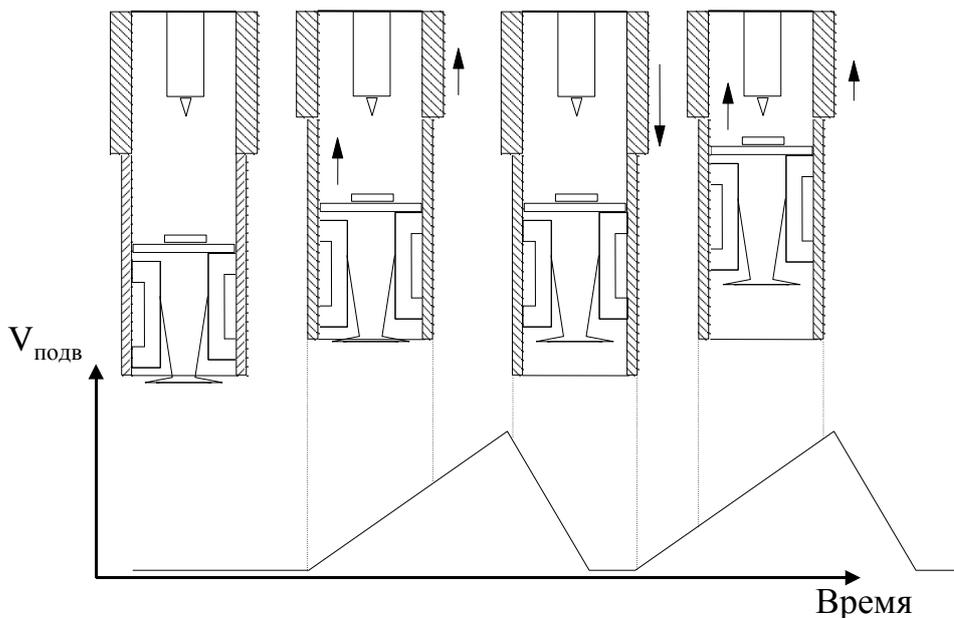


Рис. 8. Схема действия инерциальной системы грубого подвода образца к игле СТМ.

площадь сканирования в данной конструкции СТМ составляла  $2.4 \times 2.4$  мкм при 300 К и  $0.37 \times 0.37$  мкм при 4.2 К. Высокая собственная резонансная механическая частота СТМ (более 8 кГц) позволяла достигать атомарного разрешения без использования специальных мер виброзащиты.

Типовая блок-схема электронного устройства управления работой СТМ приведена на рис. 9. Основной его частью является следящая система, поддерживающая иглу СТМ на определенном расстоянии от поверхности образца. Работа этой системы зависит от режима работы СТМ. При исследовании поверхности образцов со сложным рельефом и, как правило, большой площади используют, как было сказано выше, режим постоянного

туннельного тока. В этом случае задача следящей системы с отрицательной обратной связью – стабилизировать туннельный ток между иглой СТМ и поверхностью образца. Сигнал туннельного тока с иглы поступает на преобразователь ток-напряжение, выполненный на прецизионных малошумящих операционных усилителях, и далее через схему выделения абсолютного значения туннельного тока подается на схему сравнения, где сравнивается с опорным значением, заданным компьютером (цифро-аналоговый преобразователь ЦАП  $I_{\text{тунн}}$ ). Со схемы сравнения сигнал ошибки через интегратор поступает на высоковольтный усилитель  $Z$  (ВВУ « $Z$ ») для управления сканером, который изменяет положение иглы СТМ вдоль оси  $Z$  таким образом, чтобы уменьшить сигнал ошибки. Расстояние  $d$  между иглой и поверхностью остается при этом постоянным с высокой степенью точности. При сканировании иглы СТМ вдоль направлений  $X$  и  $Y$  сигнал на входе ВВУ « $Z$ » определяется изменением рельефа поверхности вдоль оси  $Z$ . Он измеряется с помощью аналогово-цифрового преобразователя (АЦП) и регистрируется управляющим компьютером.

При изучении гладких поверхностей (главным образом – при снятии изображений малых участков исследуемой поверхности с атомарным или близком к нему пространственном разрешении) используют второй режим работы СТМ – режим постоянной высоты. В этом случае устанавливают узкую частотную полосу следящей системы, и игла СТМ отслеживает лишь среднее расстояние до поверхности образца. Изменение расстояния между иглой СТМ и поверхностью приводит к экспоненциальному изменению туннельного тока, что и регистрируется компьютером с помощью АЦП. Информацию о рельефе поверхности несет в этом случае логарифм величины туннельного тока. В таком режиме возможно получать СТМ изображение поверхности быстро – в течение нескольких секунд – в режиме «реального времени». Быстрое сканирование позволяет практически исключить влияние тепловых дрейфов размеров конструкции

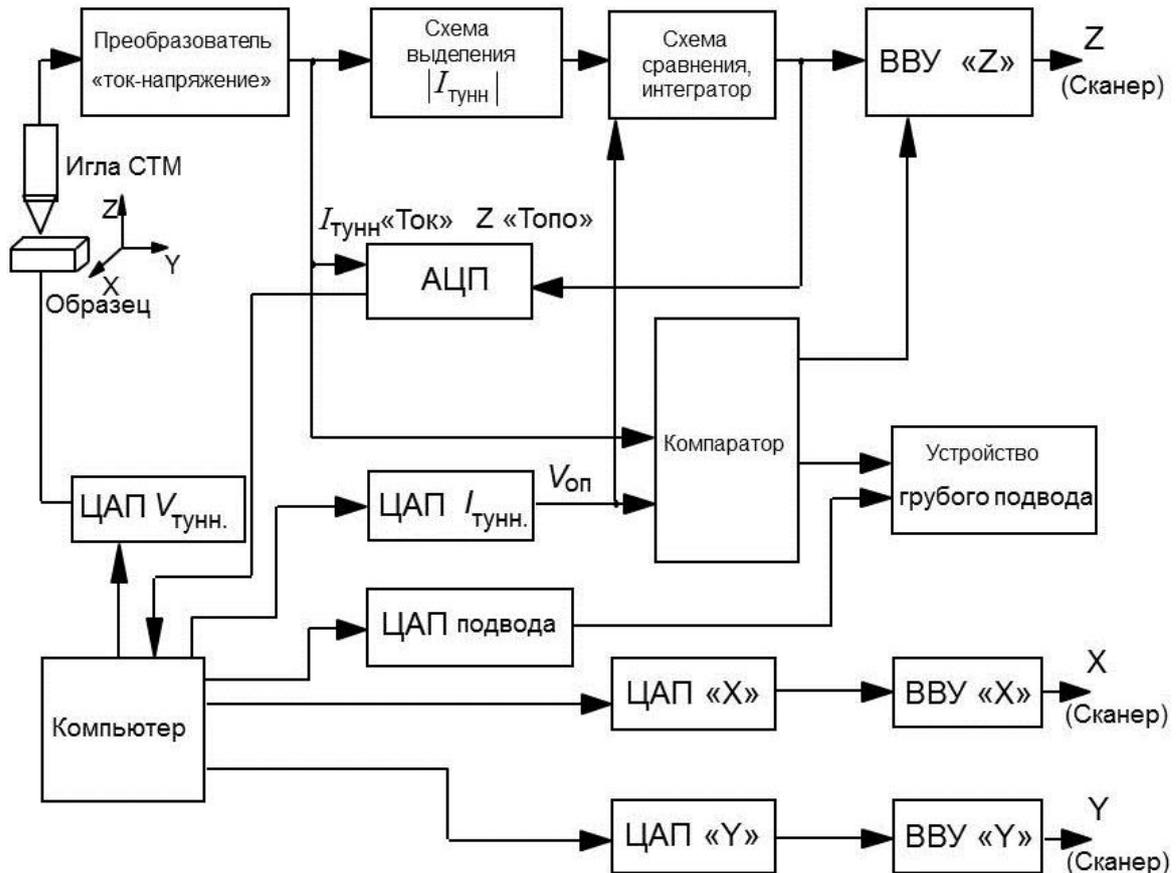


Рис. 9. Блок-схема системы управления работой сканирующего туннельного микроскопа.

СТМ, которые даже при принятых мерах по термостабилизации микроскопа могут приводить к некоторым искажениям изображений поверхности – особенно при атомарном разрешении.

При грубом подводе образца к игле СТМ схема управления работает следующим образом. Напряжение, пропорциональное туннельному току, подается на вход быстродействующего компаратора, на второй вход которого подано опорное напряжение с выхода ЦАП  $I_{\text{тунн}}$ . В начальный момент подвода туннельного тока нет, напряжение на выходе преобразователя ток-напряжение равно нулю. Такое соотношение входных уровней компаратора определяет высокий положительный уровень напряжения на его выходе. Этот сигнал подается на вход высоковольтного

усилителя  $Z$ , ему соответствует максимально вытянутое навстречу образцу положение иглы СТМ. Команда с компьютера приводит в действие движитель устройства грубого подвода образца к игле СТМ. Образец в пошаговом режиме начинает приближаться к игле. В момент появления туннельного тока на последнем шаге компаратор срабатывает, на его выходе появляется отрицательное напряжение, которое через усилитель  $Z$  подается на сканер и отбрасывает иглу СТМ от образца, не давая ей коснуться поверхности образца. Одновременно подается команда на прекращение работы устройства грубого подвода. На последнем этапе процесса подвода игла СТМ с помощью сканера медленно приближается к неподвижному образцу до момента захвата и стабилизации ее положения по оси  $Z$  следящей системой.

#### 1.4. СТМ исследование топографии поверхности полупроводников.

СТМ предоставляет возможность исследовать особенности топографии поверхности полупроводниковых материалов с пространственным разрешением от десятков микрон до долей ангстрема. В качестве демонстрации СТМ как уникального микроскопа приведем результаты некоторых исследований.

Детальное СТМ исследование реконструкции поверхности кристаллов элементарных полупроводников (кремния и германия) было первым большим успехом сканирующей зондовой микроскопии [2, 3]. Реконструкция поверхности полупроводников давно привлекала внимание теоретиков и экспериментаторов. Теоретические и экспериментальные исследования сложных элементарных решеток, таких как, например,  $Si(111)-(7\times 7)$ , которые образуются на чистых поверхностях твердого тела, позволяют установить механизм их формирования. Более полная информация об атомной и электронной структуре поверхности необходима также при создании приборов нанoeлектроники, где роль поверхности часто оказывается определяющей.

Реконструкция поверхности элементарных полупроводников происходит под действием сил ковалентной связи поверхностных атомов. Само наличие поверхности приводит к появлению оборванных связей у поверхностного слоя атомов, что увеличивает свободную энергию этого слоя. Чтобы уменьшить эту энергию, поверхностные атомы перестраиваются таким образом, чтобы снизить плотность оборванных связей. Этот процесс сопровождается ростом механического напряжения в приповерхностном слое кристалла, что ведет к росту свободной энергии. Поэтому существует оптимальное расположение атомов на поверхности, которому соответствует минимум свободной энергии. Тип реконструированной поверхности обозначают двумерными индексами Миллера ( $m\times n$ ), которые описывают

элементарную ячейку поверхностного слоя в терминах векторов трансляции для объемной решетки данного кристалла.

Реконструкция поверхности полупроводниковых кристаллов изучалась другими методами, в частности, с помощью дифракции медленных электронов (LEED). Было предложено несколько теоретических моделей для описания процессов реконструкции. Однако набора экспериментальных данных, из-за невысокого пространственного разрешения всех этих методов, была не достаточно для выбора теоретической модели, адекватно описывающей реконструкцию.

Сканирующий туннельный микроскоп, с его уникальной возможностью проводить изучение топографии поверхности кристаллов с пространственным разрешением в плоскости поверхности  $< 1 \text{ \AA}$ , позволил получить качественно новую информацию, которая дала возможность выделить из большого числа моделей реконструкции те, которые наиболее соответствовали экспериментальным данным.

На рис. 10 представлены СТМ изображения поверхности (111) кристалла кремния с ее реконструкцией типа  $(7 \times 7)$ . Реконструированная поверхность имеет ромбическую элементарную ячейку с длиной стороны ромба  $26,9 \text{ \AA}$  с характерными межатомными расстояниями примерно  $7 \text{ \AA}$ , которые существенно превышают таковые в объеме (рис. 10а). На рис. 10б отчетливо видна периодическая реконструированная поверхность на каждой из террас кристалла кремния.

С помощью СТМ на поверхности кристалла кремния были обнаружены и иные типы реконструкции ( $2 \times 1$ ,  $5 \times 5$  и другие), которые являются метастабильными и превращаются в реконструкцию типа  $(7 \times 7)$  при нагревании. На рис. 11а представлено СТМ изображение фрагмента поверхности кристалла кремния, на котором одновременно существуют участки реконструкции  $(7 \times 7)$  и  $(5 \times 5)$ .

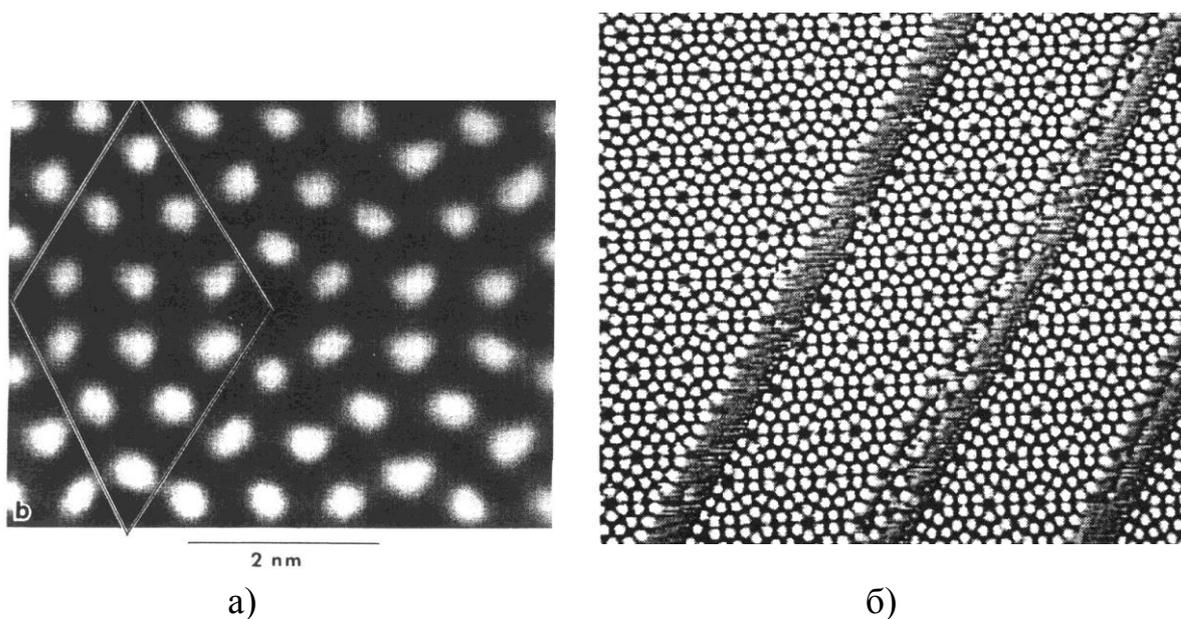


Рис. 10. СТМ изображения поверхности (111) кристалла кремния с реконструкцией типа (7×7).

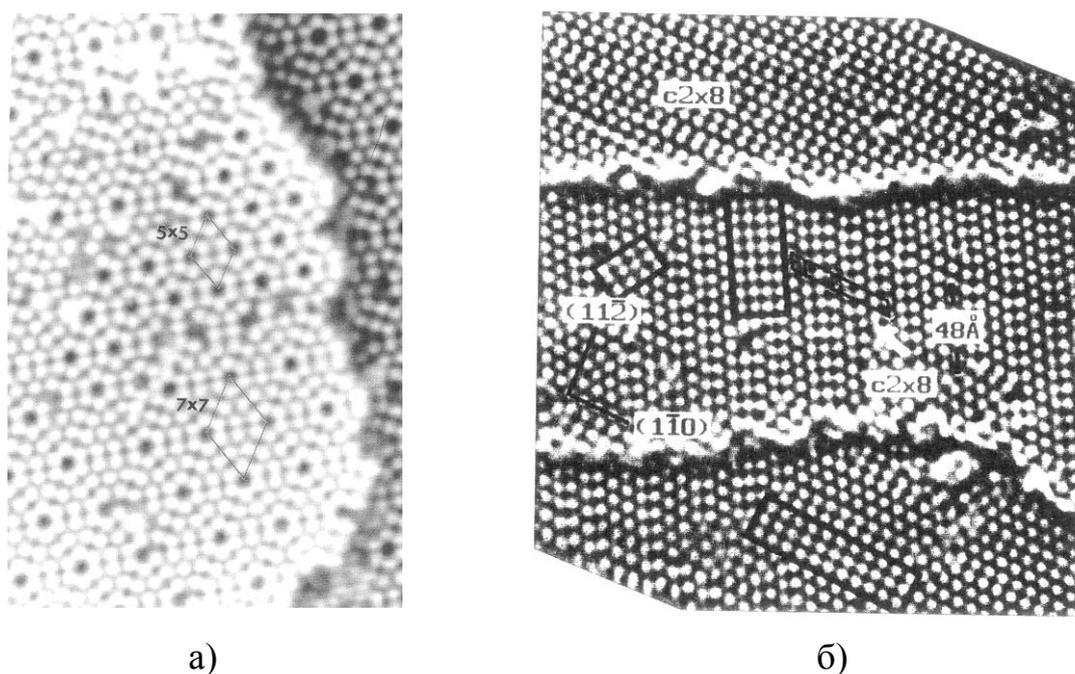


Рис. 11. СТМ изображения поверхности (111) кристаллов кремния (а) и германия (б), на которых одновременно присутствуют участки с различными типами реконструкции поверхности.

Чистая поверхность кристаллов германия также подвержена реконструкции. На рис. 11б представлено СТМ изображение поверхности

(111) кристалла  $Ge$ , на котором видны участки реконструкции с симметрией  $(2 \times 2)$ ,  $(\sqrt{4} \times 2)$  и  $(\sqrt{2} \times 8)$ .

Степень реконструкции поверхности кристаллов полупроводниковых соединений различна при разной кристаллографической ориентации поверхности. В частности, в кристаллах  $GaAs$  поверхности (100) и (111) имеют заметную реконструкцию, тогда как реконструкция поверхности (110) незначительна. Периодическая структура поверхности (110)  $GaAs$  практически соответствует структуре объемного материала.

На рис. 12 представлены СТМ изображения такой поверхности, полученные при разных знаках напряжения смещения. Изображения отличаются друг от друга сдвигом наблюдаемой периодической структуры поверхности. Дело в том, что химическая связь в арсениде галлия является смешанной ионно-ковалентной. Частично ионный характер связи приводит к различию в электроотрицательности атомов  $Ga$  и  $As$ . Это, в свою очередь, ведет к перераспределению заряда между атомами поверхности. В результате создается высокая плотность занятых электронных состояний вокруг атомов  $As$  и высокая плотность пустых состояний вокруг атомов  $Ga$ . При отрицательном потенциале образца происходят туннельные переходы из заполненных состояний полупроводника в металлическую иглу, при обратном – переходы из металлического электрода в незаполненные состояния полупроводника. По этой причине СТМ изображение поверхности (110) кристалла  $GaAs$ , полученное при положительном напряжении смещения, воспроизводит положения максимальной концентрации незанятых электронных состояний, сосредоточенных вокруг атомов  $Ga$ . При обратном знаке напряжения смещения СТМ изображение выявляет положения максимальной концентрации занятых электронами состояний – вокруг атомов  $As$ .

СТМ исследования полупроводниковых кристаллов позволяют на атомарном уровне зарегистрировать особенности распределения электронной

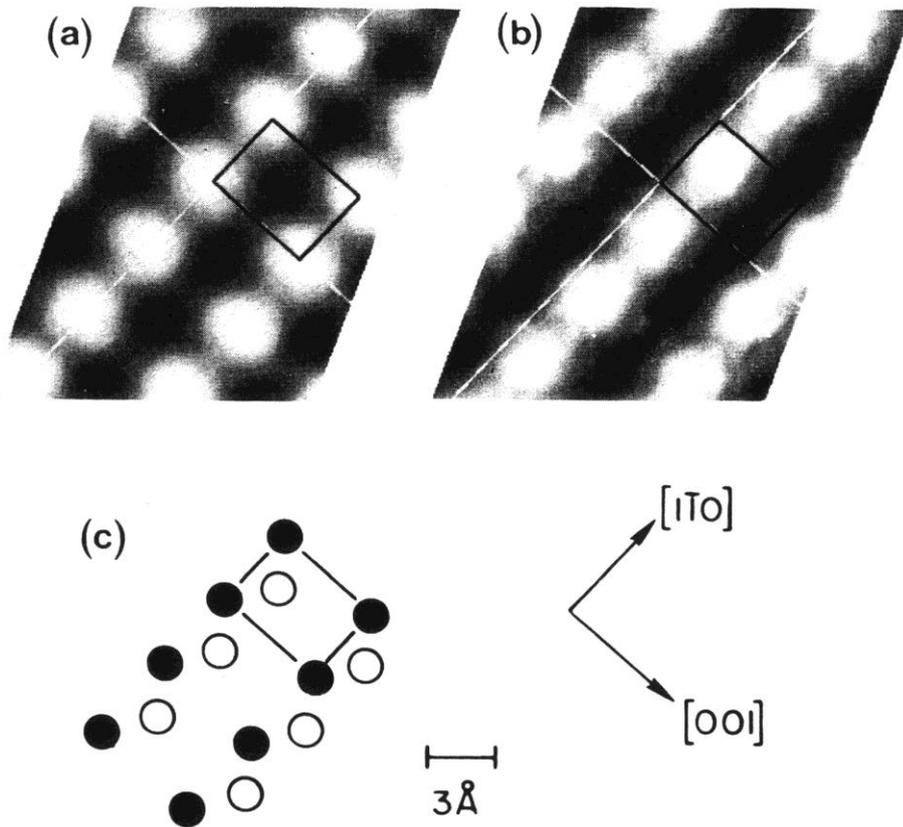


Рис. 12. СТМ изображения поверхности (110) кристалла *GaAs*, полученные при напряжении смещения +1.9В (а) и -1.9В (б). (с) – кристаллическая структура поверхности *GaAs* (110) (атомы *Ga* и *As* изображены как темные и светлые кружки).

плотности, связанные с примесями или дефектами. Примесь или дефект в полупроводнике нарушает баланс объемного заряда кристаллической решетки. В зависимости от знака локального изменения этого заряда вокруг атома примеси или собственного дефекта возникает либо минимум, либо максимум электронной плотности – происходит изгиб зон в этой области полупроводника. Размеры таких особенностей пространственного распределения электронной плотности определяются длиной экранирования  $\lambda_D$  свободными носителями заряда и могут быть достаточно большими, если концентрация носителей невелика. На рис. 13а представлено СТМ изображение поверхности (110) кристалла *n-GaAs*, на котором отчетливо

видны особенности, связанные с собственными дефектами. Сечения А-А и В-В этого изображения показывают, что всплеск электронной плотности в центре дефекта находится в протяженном минимуме – в области пониженной электронной плотности с полушириной примерно 50 Å. Это практически совпадает с длиной экранирования для *n-GaAs* с концентрацией носителей  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  – как показывают расчеты [2], в таких образцах  $\lambda_D = 56 \text{ Å}$ . Анализ формы таких особенностей (максимум или минимум электронной плотности в центре дефекта) позволяют сделать выводы о зарядовом состоянии дефекта. Однако для выяснения природы того или иного дефекта решетки (вакансия, антиструктурный дефект или примесный атом) необходимо проводить дополнительные исследования. Необходимо заметить, что подобные протяженные особенности на СТМ изображениях могут иметь место из-за экранирования заряда атомов, которые могут быть адсорбированы на поверхности. Это необходимо учитывать при анализе экспериментальных результатов.

Одной из наиболее важных областей применения СТМ является диагностика эпитаксиальных полупроводниковых пленок. С его помощью при субмикронном пространственном разрешении возможно проследить процесс роста тонких слоев от момента образования на подложке кристаллитов-зародышей до образования пленки необходимой толщины. Измерения локальных туннельных спектров предоставляют данные о степени пространственной однородности распределения электронной плотности в тонких пленках. Такая информация позволяет выяснить особенности роста тонких полупроводниковых слоев при различных технологических условиях и подобрать оптимальные режимы получения пленок и слоистых структур с необходимыми для микро- и наноэлектроники свойствами как самих пленок, так и интерфейсных границ.

На рис. 14а представлено СТМ изображение фрагмента поверхности (100) кристалла кремния после гомоэпитаксиального нанесения на нее 0.1

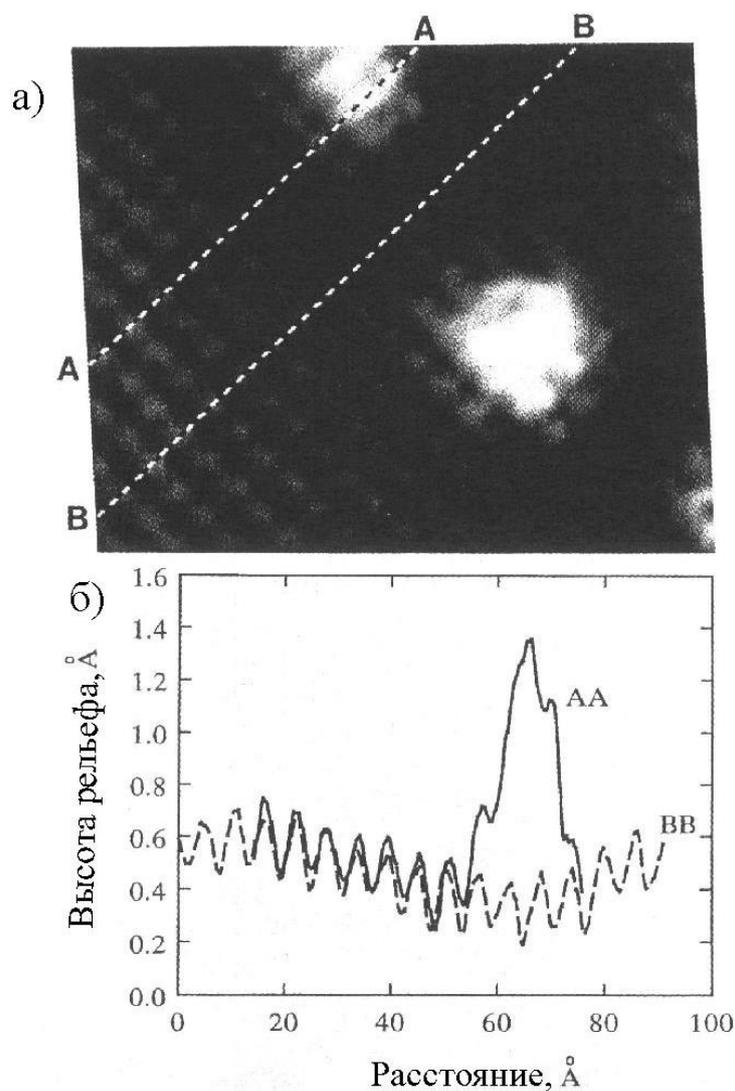
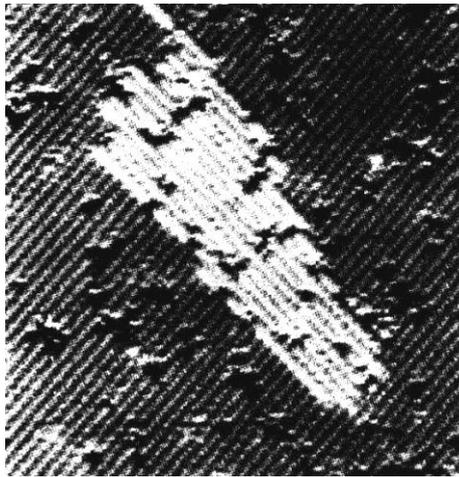
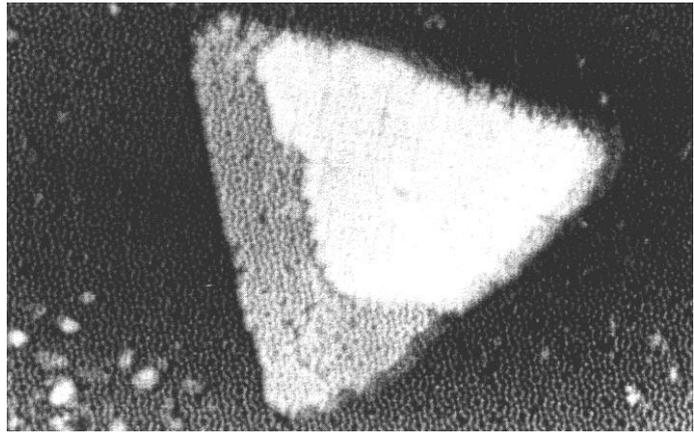


Рис.13. СТМ изображение поверхности (110) *n-GaAs* с особенностями, связанными с собственными дефектами (а), сечения СТМ изображения вдоль направления (100) по линиям А-А и В-В (б).

монослоя *Si* при температуре подложки 580 К. Видно, что кристаллит-зародыш нанесенного слоя имеет довольно сложную форму, заметно вытянутую в одном направлении. Это говорит о том, что поверхностная диффузия атомов кремния при такой температуре подложки является анизотропной. Повышение температуры подложки в процессе эпитаксиального роста или отжиг в вакууме при  $T > 580$  К в течение нескольких минут приводит к образованию кристаллитов с формой, близкой к прямоугольной огранке. Подобные эффекты имеют место и при ориентации



а)



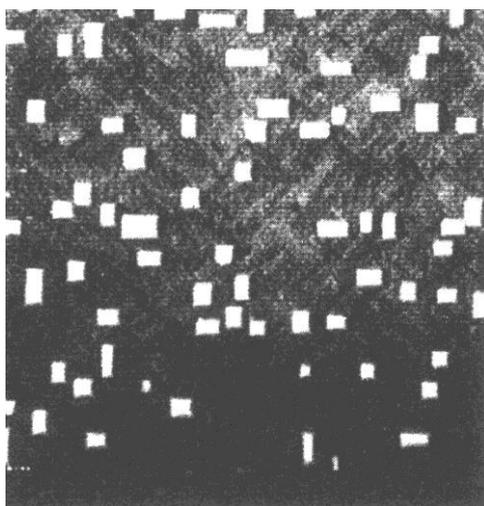
б)

Рис. 14. СТМ изображения фрагментов поверхности кристалла кремния после нанесения на нее тонкого эпитаксиального слоя  $Si$  при ориентации подложки (100) (а) и (111) (б).

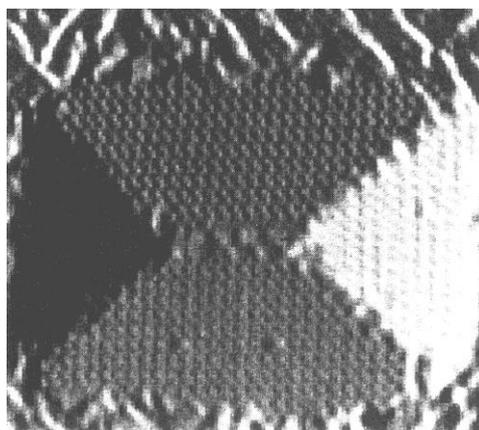
(111) кремниевой подложки, хотя ориентирующее действие подложки проявляется в этом случае в более заметной степени. На рис. 14б представлен фрагмент СТМ изображения кристаллита  $Si$  на подложке с ориентацией (111), который имеет явно выраженную треугольную форму. Интересно заметить, что поверхность кристаллита уже реконструирована.

Гетероструктуры широко используются при изготовлении современных приборов нанoeлектроники, поэтому процессы гетероэпитаксии полупроводников интенсивно исследуются в последние годы. Большой практический интерес представляет гетероэпитаксия германия на кремнии, поскольку на основе таких гетеропереходов возможно создание принципиально новых приборов микро- и нанoeлектроники, оптоэлектроники, существенное улучшение параметров существующих приборов. При этом в значительной мере можно использовать существующие производства на основе кремниевой технологии, самой распространенной при изготовлении твердотельных приборов электроники.

СТМ исследования микроскопических деталей эпитаксиального роста германия на поверхности кристалла кремния выявили существенные отличия этого процесса от гомоэпитаксии кремния на кремнии. На промежуточной фазе роста германия на поверхности (100) *Si* (после нанесения двух атомных монослоев германия) был обнаружен переход от двумерного механизма роста к трехмерному. Оказалось, что германий образует на поверхности кремния большое количество микрокластеров (рис. 15а, б) с очень четкой



а)



б)

Рис. 15. Кластеры германия на поверхности кристалла кремния, образующиеся в процессе гетероэпитаксии (а); СТМ изображение отдельного кластера (б).

кристаллической огранкой. Каждый кластер образован четырьмя реконструированными плоскостями, ориентированными вдоль двух взаимно перпендикулярных кристаллографических направлений типа [100] в плоскости подложки. Образование таких микрокластеров германия на поверхности кристаллов кремния энергетически более выгодно, чем образование сплошного слоя германия или кластеров большого размера. Дело в том, что на границе раздела  $Ge(100):Si(100)$  существуют механические напряжения из-за несоответствия постоянных решетки подложки и эпитаксиального слоя. Образование микрокластеров позволяет минимизировать увеличение свободной энергии системы за счет таких напряжений. Это своего рода процесс самоорганизации эпитаксиального роста германия на поверхности кристалла кремния.

### 1.5. СТМ/ЛТС исследование полупроводниковых материалов и структур.

Замечательной особенностью туннельного микроскопа является его способность проводить исследования не только топографии поверхности образцов, но и локального распределения электронной плотности. Локальная туннельная спектроскопия (ЛТС) позволяет получать информацию об электронных свойствах полупроводниковых материалов и структур с привязкой к особенностям топографии их поверхности. Для получения высокого энергетического разрешения при измерении локальных туннельных спектров такие СТМ/ЛТС эксперименты проводят, как правило, при низких температурах.

На рис. 16 представлено СТМ изображение поверхности гетероструктуры *GaAs-AlGaAs*, изготовленной с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии [4]. Интерфейс (граница раздела двух материалов) отмечен на рисунке стрелками. СТМ изображение получено при отрицательном знаке напряжения смещения на образце, поэтому в нем представлено пространственное положение атомов *As*. Поверхность *GaAs* (нижняя левая часть СТМ изображения) имеет более совершенную кристаллическую структуру, чем поверхность твердого раствора *AlGaAs* (верхняя правая часть рисунка), которая имеет локальные неоднородности рельефа с модуляцией по высоте порядка 15-20 Å. Это может быть связано с локальными флуктуациями состава твердого раствора. Кроме того, *AlGaAs* является химически более активным материалом, чем *GaAs*, поэтому его поверхность с большей вероятностью адсорбирует атомы кислорода. Необходимо заметить, что переход от одного материала к другому очень резкий – он происходит на расстоянии 1-2 элементарных ячеек.

Как показали измерения локальных туннельных спектров, переход в электронных свойствах от *GaAs* является значительно более протяженным. Туннельные спектры соответствуют распределению электронной плотности в

объемных материалах лишь на расстоянии более 50 Å от границы раздела гетероперехода. Вблизи интерфейса электронная структура является сложной. В области обеднения со стороны *AlGaAs* в локальных туннельных ВАХ величина тока значительно меньше, чем со стороны *GaAs* – при одних и тех же напряжениях смещения.

Возможности СТМ/ЛТС методики для исследования особенностей кристаллизации и однородности полупроводниковых пленок в полной мере продемонстрированы на примере сильнолегированных эпитаксиальных пленок *PbSe<Cl>* [10]. Пленки на основе полупроводниковых соединений А4В6 широко используются в инфракрасной оптоэлектронике, поэтому изучение деталей процессов

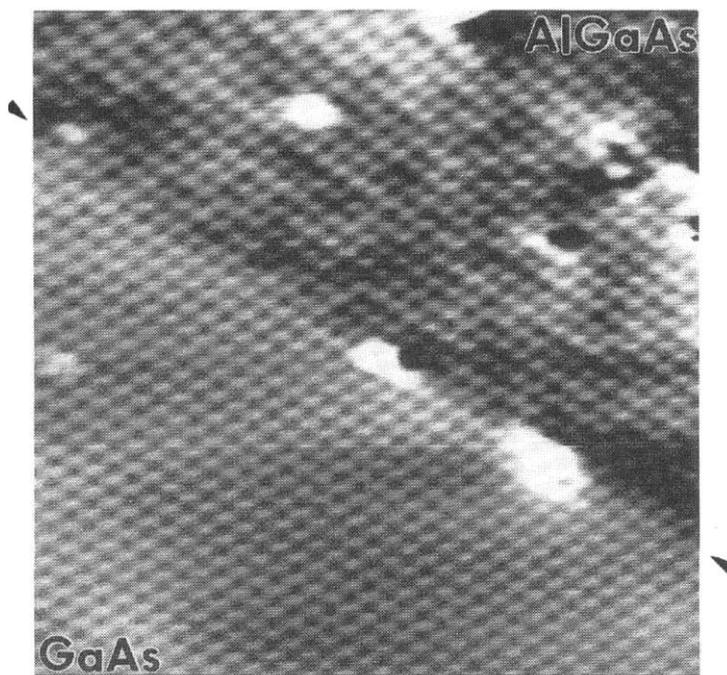
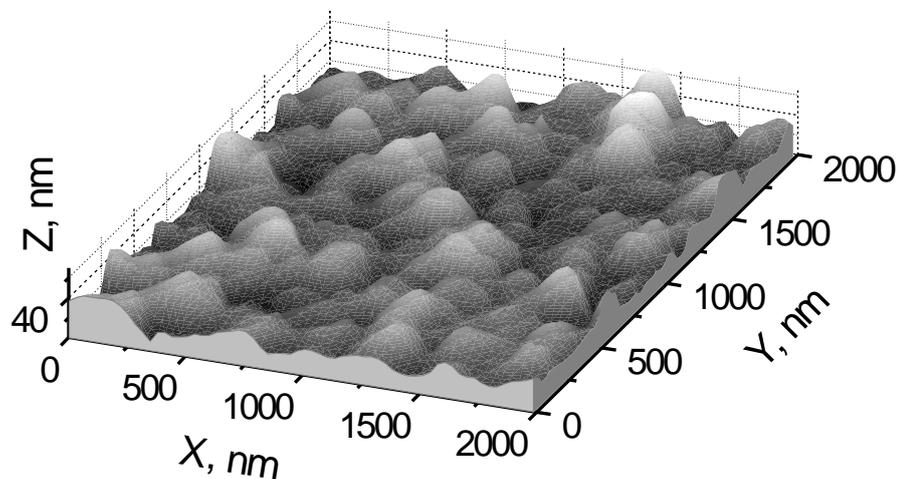


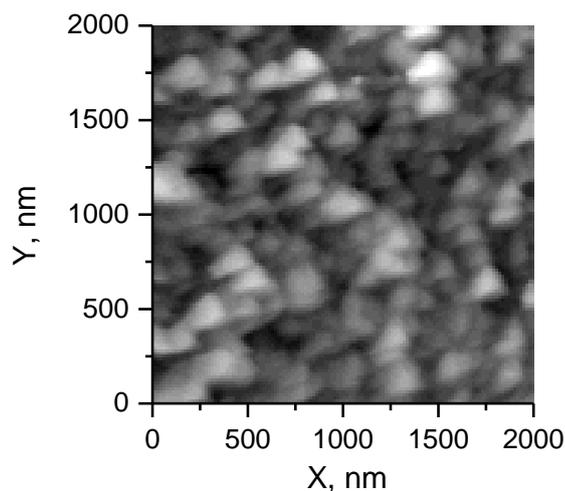
Рис. 16. СТМ изображение гетероструктуры *GaAs-AlGaAs*, выращенной с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (граница раздела двух материалов отмечена стрелками).

эпитаксии представляет очевидный практический интерес. Эпитаксиальные пленки выращивали вакуумным напылением на сколы (111) *BaF<sub>2</sub>* из шихты *PbSe<Cl>* с содержанием хлора 0.4-÷ 0.7 ат.%. Пленки толщиной около 1

мкм получали при температуре конденсации  $T_K = 250$  и  $350^\circ\text{C}$ . Типичное СТМ изображение пленки, напыленной из потока пара плотностью  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  при  $T_K = 250^\circ\text{C}$ , представлено на рис. 17.



а)

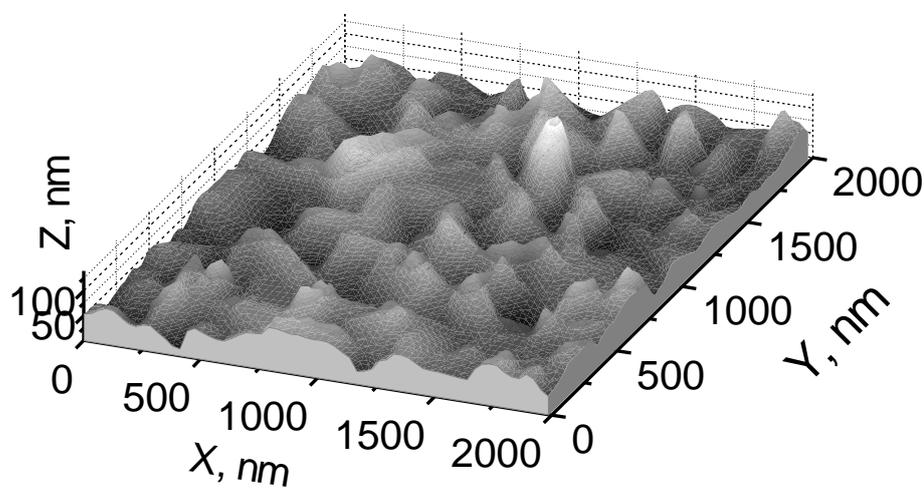


б)

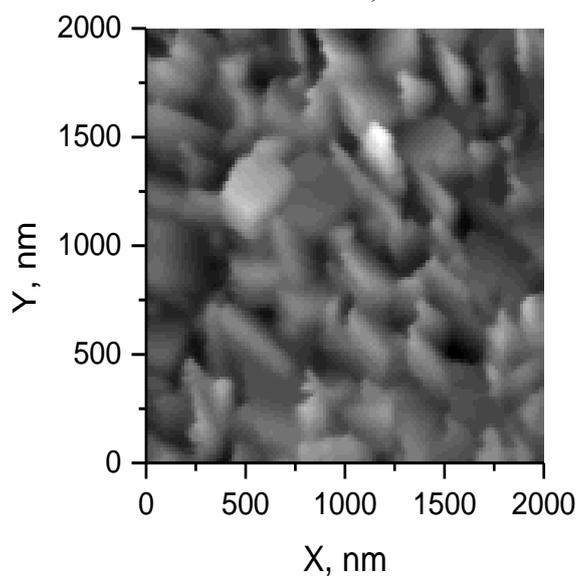
Рис. 17. Трехмерное (а) и двумерное (б) СТМ изображения эпитаксиальной пленки  $PbSe\langle Cl \rangle$  ( $T_K = 250^\circ\text{C}$ ).

Пленка построена из правильно ограниченных кристаллитов в форме пирамид с равносторонним треугольником в основании (плоскость (111)) и боковыми гранями – плоскостями типа (100). Средний размер кристаллитов составляет  $\sim 0.1$  мкм. Форма огранки кристаллитов, равно как и их взаимное

расположение, свидетельствуют об эпитаксиальной структуре пленки, которая на начальных стадиях роста навязывается ориентирующей подложкой (111)  $BaF_2$  и сохраняется до толщины пленки  $\sim 1$  мкм. Увеличение температуры конденсации качественно не меняет поверхностную топографию пленки и проявляется, главным образом, в увеличении среднего размера кристаллитов (до  $\sim 0.3$  мкм при  $T_K=350^\circ\text{C}$ ) с сохранением их формы и взаимной ориентации (рис. 18). Качественное подобие структуры пленок является убедительным признаком неизменности механизма роста пленки при  $T_K = 250$  и  $350^\circ\text{C}$ .



а)



б)

Рис. 18. Трехмерное и двумерное СТМ изображения эпитаксиальной пленки  $PbSe<Cl>$  ( $T_K = 350^\circ\text{C}$ ).

, Анализ СТМ изображений различных уровней разрешения, относящихся к пленкам, полученным при различных  $T_K$ , позволил выявить различия в их структуре. При  $T_K = 250^\circ\text{C}$  кристаллиты, составляющие пленку, не имеют четкой огранки в окрестности межкристаллитных областей. В самих межкристаллитных областях таких пленок заметны отдельные неоднородности с характерным размером до 10 нм. Последующие ЛТС исследования позволили идентифицировать их как выделения второй фазы. На рис. 19 дано СТМ изображение межкристаллитной области, на котором неоднородность (диаметром около 7 нм), связанная с выделением второй фазы, занимает центральную часть поля зрения. При  $T_K = 350^\circ\text{C}$  границы кристаллитов четко выражены и прямолинейны, выделения второй фазы не обнаружены. Таким образом, при неизменности механизма формирования кристаллитов (неизменности механизма роста пленки) изменения  $T_K$  заметно влияют на свойства областей их контактов – как на их геометрические характеристики, так и фазовый состав.

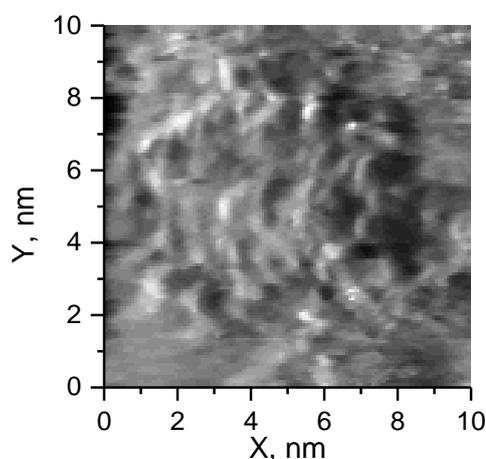


Рис. 19. СТМ изображение участка межкристаллитной границы пленки  $PbSe\langle Cl \rangle$  с выделением второй фазы.

Для пленки, напыленной при  $T_K=250^\circ\text{C}$ , для которой в наиболее полной мере представлены основные особенности микроструктуры областей кристаллитов и межкристаллитных прослоек, были измерены локальные туннельные спектры (при 4.2 К). На рис.20 показана СТМ топография участка

поверхности пленки размером  $200 \times 300 \text{ nm}^2$ , на котором произведены измерения туннельных вольтамперных характеристик (ВАХ). Буквами А, В и С отмечены точки, в которых измерены туннельные ВАХ, показанные на рис.21. Анализ полученных результатов позволяет разделить локальные туннельные ВАХ на две группы. Первую группу составляют практически одинаковые ВАХ, которые соответствуют объемным частям кристаллитов (рис.21а, точка А на рис.20). Такие ВАХ несимметричны относительно  $V=0$ . Вольтамперные характеристики второй группы относятся к областям контактов кристаллитов (точки В и С на рис.20) и заметно отличаются друг от друга. Общим для них является то, что туннельные ВАХ почти симметричны, иногда частично сдвинуты в сторону положительных смещений (рис. 21b, 21c), что свидетельствует о преимущественно собственном или слабо дырочном характере проводимости пленки в межкристаллитных областях. Зависимость дифференциальной проводимости

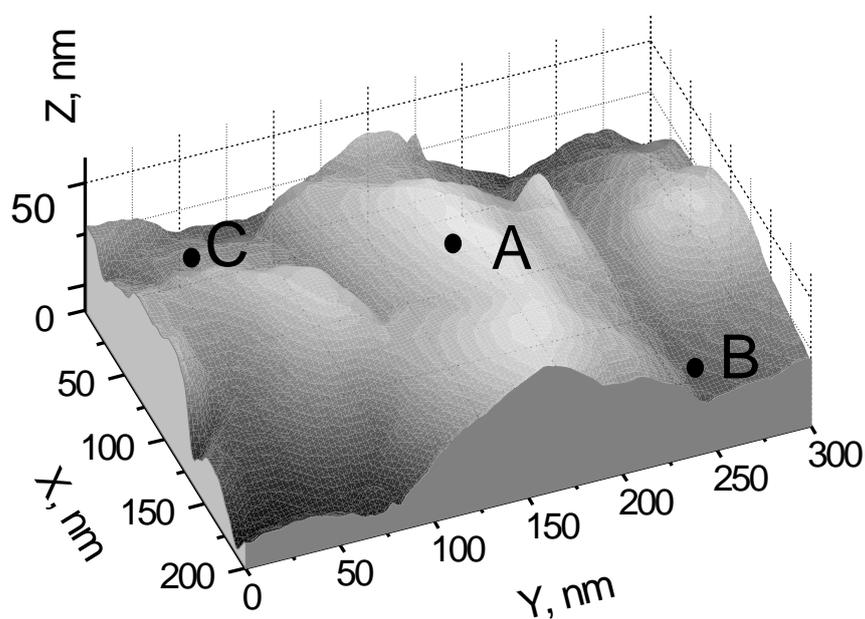


Рис. 20. СТМ изображение фрагмента поверхности пленки  $PbTe\langle Cl \rangle$  ( $T_k = 250^\circ\text{C}$ ) (А, В, С – точки, в которых измерены локальные туннельные спектры рис. 21)

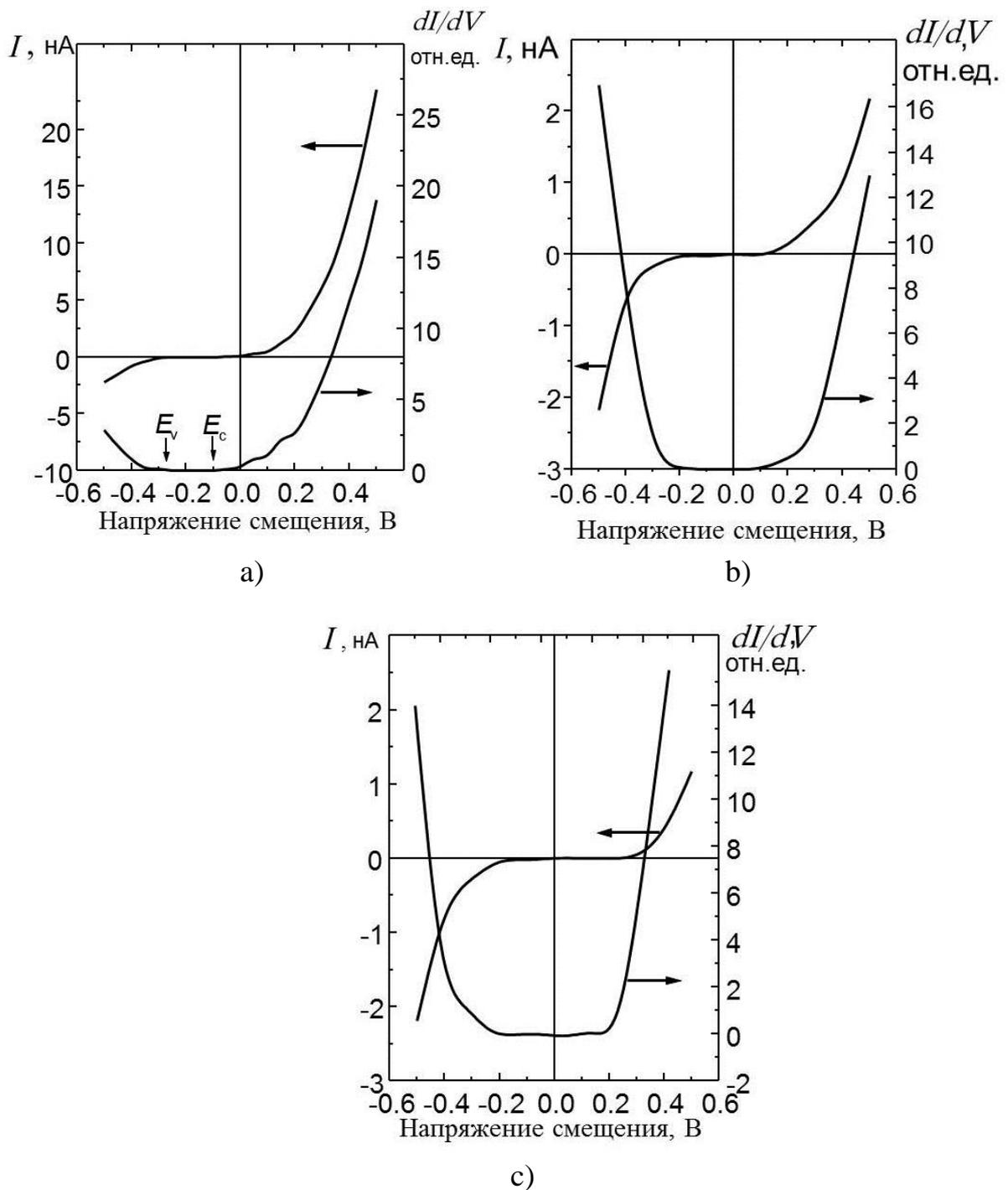


Рис. 21 Локальные туннельные вольтамперные характеристики, снятые в точках А (а), В (b) и С(с) поверхности пленки  $PbSe<Cl>$  Рис. 20.

от напряжения смещения имеет более широкий минимум, который характеризует материал с шириной запрещенной зоны, несколько превышающей  $E_g$  селенида свинца. На отдельных участках межкристаллитных границ (не всегда отличающихся топографически),

протяженностью не превышающей 10 нм, оцениваемые значения  $E_g$  превышают ширину запрещенной зоны  $PbSe$  более, чем в два раза. Такие особые ВАХ встречаются достаточно редко, и наиболее общей характеристикой межкристаллитных прослоек является то, что они представляют собой области пленки, с проводимостью, близкой к собственной и, соответственно, с более высоким электрическим сопротивлением по сравнению с материалом, составляющим объем кристаллита. Сопоставление точечных туннельных ВАХ по площади поверхности пленки позволяют оценить поперечные размеры межкристаллитных границ величинами  $\sim 10$  нм.

В конечном итоге, СТМ исследования позволили охарактеризовать исследуемые пленки  $PbSe<Cl>$  следующим образом. При всех  $T_K$ , превышающих  $250^\circ\text{C}$ , получаемые на (111)  $BaF_2$  слои представляют собой блочные эпитаксиальные пленки, построенные из отдельных кристаллитов в форме правильных пирамид с типичным линейным размером порядка нескольких десятых микрометра. В каждом отдельном кристаллите всегда удается выделить две области, электронные свойства которых существенно различаются – объем кристаллита и периферийную приповерхностную область. Объем кристаллита обладает проводимостью  $n$ -типа, донорные центры распределены равномерно. В области межкристаллитных прослоек, протяженность которых в поперечном направлении оценивается величинами  $\sim 10$  нм, что составляет около 10% и менее общей протяженности кристаллита, наблюдается меньшая однородность свойств материала. Электрические свойства прослоек близки к собственным. В целом, изучаемая пленка представляет собой совокупность близких по размерам однородно легированных кристаллитов, разделенных тонкими туннельно прозрачными диэлектрическими прослойками.

Замечательной особенностью СТМ является возможность модификации поверхности полупроводников и создания на ней особенности

нанометрового масштаба – при прикладывании импульса напряжения смещения с достаточно высокой разностью потенциалов между иглой СТМ и поверхностью образца. Это представляет несомненный интерес с точки зрения нанотехнологии, и исследованиям такого рода посвящено достаточно большое число работ. Обсуждаются несколько механизмов модификации поверхности полупроводниковых и металлических образцов: атомная эмиссия между иглой СТМ и поверхностью, образование прямого контакта иглы с поверхностью, механическая деформация поверхности в сильном электрическом поле и локальный разогрев приконтактной области инжектированными электронами или дырками. Для понимания физики происходящих при модификации явлений большое значение имеет исследование природы модифицированной области. Эксперименты по локальной туннельной спектроскопии только что созданных образований на поверхности полупроводниковых кристаллов дают новую информацию о процессах, происходящих при модификации. Существенное значение при этом имеет тот факт, что модификацию поверхности и ЛТС диагностику возможно проводить в одном экспериментальном цикле – это обеспечивает высокую чистоту проведения опытов по модификации и высокое энергетическое разрешение локальной туннельной спектроскопии.

В работе [11] модификации подвергалась поверхность (100) монокристаллов  $p\text{-PbTe}$  ( $r_{4.2\text{К}} \approx 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), полированная сначала механически, а затем электролитически. В СТМ использована механически заточенная игла из вольфрама или из сплава платина-родий.

Непосредственно перед модификацией поверхности получали ее СТМ изображения и измеряли локальные туннельные ВАХ. Поверхность кристаллов до модификации имела неоднородности рельефа, не превосходящие  $3 \div 5$  нм по высоте. Локальные туннельные спектры соответствовали  $p$ -типу проводимости образца, сделанная из них оценка величины запрещенной зоны составляла  $180 \pm 20$  мэВ, что находится в

хорошем согласии с величиной  $E_g$  (190 мэВ при 4.2 К), известной для объемного *PbTe*.

Для модификации поверхности между иглой СТМ и поверхностью кристалла *PbTe* прикладывали одиночный импульс напряжения смещения амплитудой  $3.5 \div 5$  В и длительностью 0.3 мс. Начальное расстояние между иглой и поверхностью поддерживалось при этом постоянным. После действия импульса входной преобразователь «ток-напряжение» установки управления работой СТМ находился в насыщении на уровне 1.2 мкА в течение приблизительно 10 мс. В результате такой процедуры на поверхности кристалла *p-PbTe* формировалось выпуклое образование диаметром  $20 \div 40$  нм и высотой  $7 \div 15$  нм.

На рис. 22 представлено СТМ изображение фрагмента поверхности кристалла *p-PbTe* с созданным на ней (в центре) выпуклым образованием высотой примерно 10 нм и диаметром 40 нм. На рис. 23 представлены сечение центральной части этого СТМ изображения (а) и туннельные спектры, снятые на немодифицированных (б) и модифицированных (с) участках поверхности. Были также выполнены измерения магнетосопротивления точечного контакта иглы СТМ с поверхностью кристалла в различных ее участках. Кривая 1 на рис. 24 соответствует магнетосопротивлению контакта с немодифицированной областью кристалла, а кривая 2 – магнетосопротивлению микроконтакта с вершиной сформированного выпуклого образования (точка D на рис. 23). Для контактов с немодифицированными областями кристалла *PbTe* наблюдали примерно постоянное магнетосопротивление в магнитном поле вплоть до 1 Тл и осцилляции Шубникова - де'Гааза в полях  $B > 5$  Тл на фоне общего увеличения сопротивления. Контакты к модифицированным областям характеризуются положительным магнетосопротивлением в слабых магнитных полях ( $B < 0.5$  Тл) и отрицательным магнетосопротивлением в полях  $0.5 < B < (4 \div 10)$  Тл.

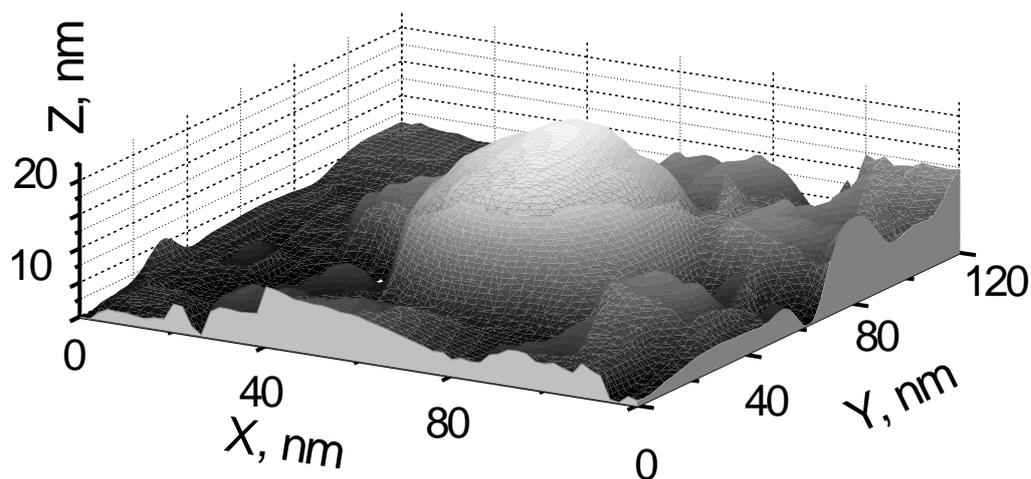


Рис. 22 STM изображение квантовой точки, созданной на поверхности кристалла *p-PbTe* с помощью сканирующего туннельного микроскопа.

При анализе процессов, имеющих место в кристалле *PbTe* вблизи иглы STM, и при выяснении механизма модификации поверхности необходимо учесть следующие экспериментальные факты:

а). Топография поверхности кристалла вокруг выпуклого образования не изменяется в процессе модификации. За пределами образования туннельные спектры в результате модификации не изменяются.

б). Локальные вольтамперные характеристики для модифицированных областей существенно отличаются от ВАХ туннельных контактов «металл-диэлектрик-полупроводник» – не наблюдается широкого минимума проводимости, соответствующего зондированию запрещенной зоны полупроводника. Вместо этого имеет место узкий минимум туннельной проводимости в области смещений около  $V = 0$ . Это говорит о том, что модифицированная область имеет природу, отличную от областей, не затронутых модификацией.

в). Для модифицированных областей кристалла всегда наблюдаются отрицательное магнетосопротивление микроконтактов к ним и узкий минимум туннельной проводимости при  $V = 0$ .

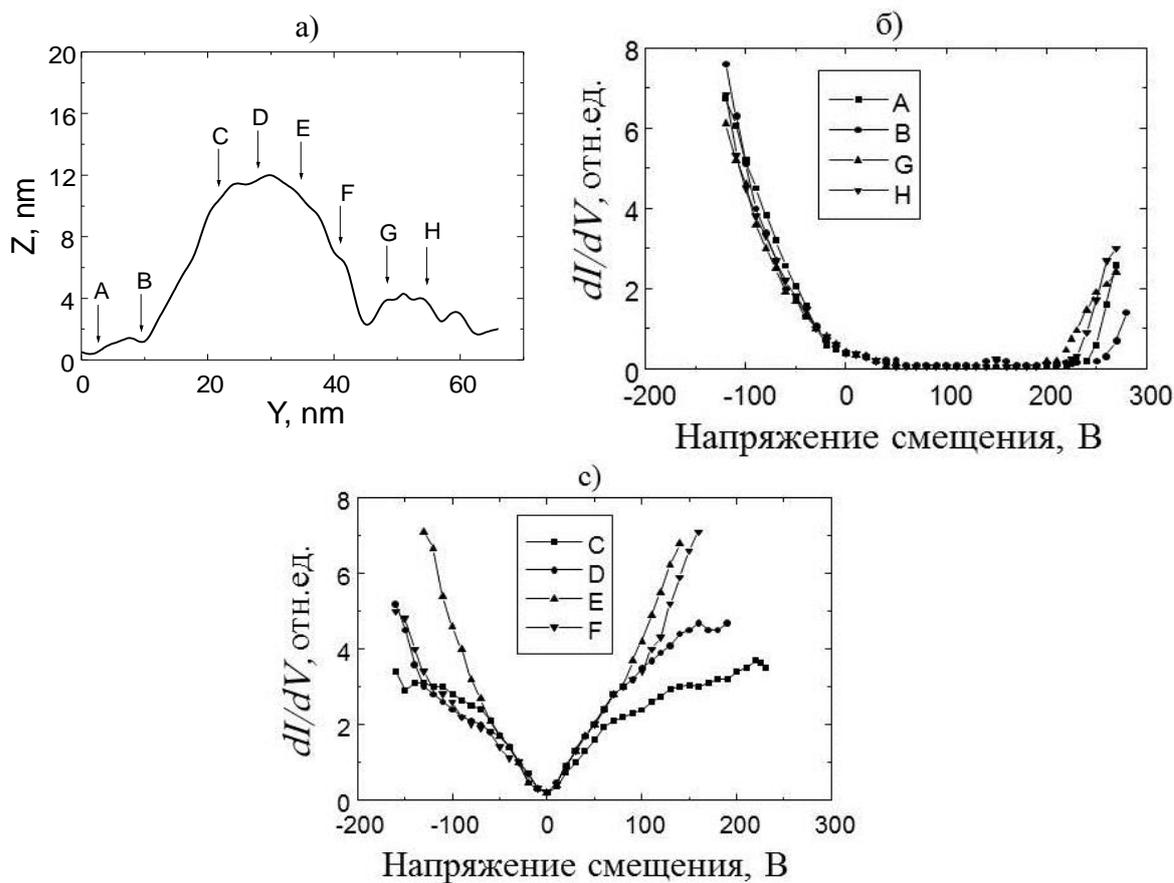


Рис. 23 а) Сечение СТМ изображения рис. 22, точки А,В,С,Д,Е,Ф,Г,Н указывают положение иглы СТМ, где измерялись локальные ВАХ  $I(V)$ , б) туннельные спектры к немодифицированным областям, в) туннельные спектры к модифицированным областям

Эти факты позволяют сделать первый и важный вывод: игла СТМ в таких экспериментах не подвергается существенной модификации. Ее кончик остается металлическим, локальные ВАХ к немодифицированным областям соответствуют туннелированию в системе «металл-изолятор-полупроводник». Далее, следует обратить внимание на то, что высота сформированных выпуклых образований заведомо больше расстояния между иглой СТМ и поверхностью образца в обычном режиме сканирования, поэтому следует предполагать образование прямого контакта между иглой и образцом в течение действия модифицирующего импульса напряжения смещения. Такой контакт может играть главную роль в процессе создания на

поверхности кристалла особенностей нанометрового масштаба. Большая плотность тока, протекающего через микромостик между иглой СТМ и поверхностью образца, может привести к расплавлению материала образца. Результаты ЛТС немодифицированных участков поверхности свидетельствуют о том, что переноса массы с образца на иглу СТМ не происходит – ее кончик остается металлическим. Возможность образования выпуклого образования за счет переноса части материала иглы на образец следует также исключить. Локальные туннельные спектры к модифицированной области существенно нелинейны, а это свидетельствует о ее неметаллической природе. Остается только предположить, что после включения обратной связи следящей системы, при котором игла СТМ отскакивает от поверхности кристалла PbTe и микромостик разрушается,

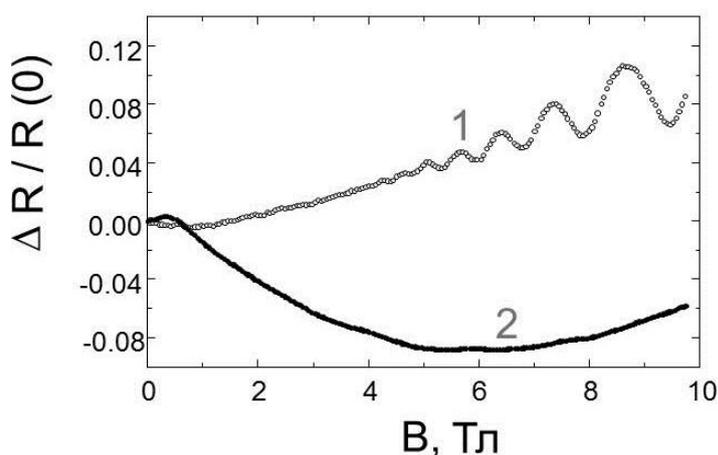


Рис. 24 Магнетосопротивление точечного контакта иглы СТМ к немодифицированным (1) и модифицированным (2) областям кристалла *PbTe*

происходит очень быстрое охлаждение расплавленной капельки полупроводникового материала. В результате структура этой области становится некристаллической, аморфной, ее объем больше, чем при кристаллической структуре. На поверхности кристалла в итоге создается выпуклое образование. Прямой контакт иглы СТМ с образцом происходит в результате расплавления небольшой области полупроводникового образца вблизи иглы. Расплавление происходит при энергетической термализации

неравновесных электронов, инжектированных в него из металлической иглы во время действия модифицирующего импульса напряжения смещения.

Нагревание материала непосредственно туннелирующими электронами обсуждалось ранее в случае создания нанометровых символов на поверхности золота. Предполагалось, что неравновесные процессы играют существенную роль при модификации поверхности, но неясных деталей остается много. В частности, определенно ничего не известно о процессах релаксации энергии неравновесных электронов с энергией  $3\div 5$  эВ в *PbTe*. Кроме того, нагревание поверхности может быть связано с неупругим туннелированием. Заметим, что малые размеры  $r$  области образца в области СТМ контакта уменьшают теплопроводности в отношении  $r/l_e$ , где  $l_e$  длина свободного пробега электронов в объеме полупроводника. Оценки показывают, что энергии, выделяющейся при термализации неравновесных электронов в *PbTe*, достаточно для разогрева малой области вблизи контакта СТМ до температуры плавления ( $\sim 1200$  К).

Локальные туннельные спектры, измеренные в модифицированных областях поверхности, свидетельствуют об их аморфной неупорядоченной структуре. Минимум в плотности электронных состояний на уровне Ферми (при  $V = 0$ ) практически всегда присутствует в неупорядоченных полупроводниковых системах и может быть, в частности, связан с сильным электрон-электронным взаимодействием в таких системах (аномалия Аронова-Альтшулера [12]). Отрицательное магнетосопротивление, которое наблюдается одновременно с минимумом туннельной проводимости при  $V = 0$ , также обязано своему происхождению сильному электрон-электронному взаимодействию в неупорядоченных системах [13]. Эти экспериментальные результаты убедительно свидетельствуют о том, что описанным выше способом на поверхности монокристалла *PbTe* создается неупорядоченная квантовая точка. Это новый интересный объект, как с точки зрения физики низкоразмерных структур, так и нанотехнологии.

## **1.6. СТМ/ЛТС исследование графена на микроструктурированной подложке.**

В работах [14,15 ] представлены результаты СТМ/ЛТС исследования четырехслойного графена, выращенного на поверхности никеля CVD методом (chemical vapor deposition, методом химического осаждения из газовой фазы) и перенесённого на микроструктурированную подложку, представляющую собой пирамиды GaN выращенные на сапфировой подложке и покрытые тонким слоем оксида кремния, для нейтрализации влияния GaN на локальные туннельные спектры графена. Такая подложка выполняет роль модели, изображающей оптоэлектронную микро структуру, к которой подведён гибкий омический контакт в виде слоёв графена. Существует целый ряд работ, в которых в качестве контакта к планарным GaN светодиодам использовался графен [16-18]. Использование графена позволяет реализовать омический контакт к p-GaN [18]. Несмотря на большой интерес к применению графена в качестве прозрачного контакта большой площади к планарному нитриду галлия – на данный момент существуют проблемы интеграция графена с сильноструктурированными поверхностями GaN, такими как вис커сы, пирамиды для использования в качестве светодиодов.

Изображение морфологии графена в четыре монослоя, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), представлено на Рис. 25. Графен повторяет структуру подложки в виде массива пирамид GaN.

С помощью сканирующего туннельного микроскопа были получены изображения топографии поверхности образцов графена на микроструктурированной подложке с пирамидками GaN. СТМ изображения поверхности графена размером 2x2 мкм и 1x1 мкм представлены на Рис. 26а,б.

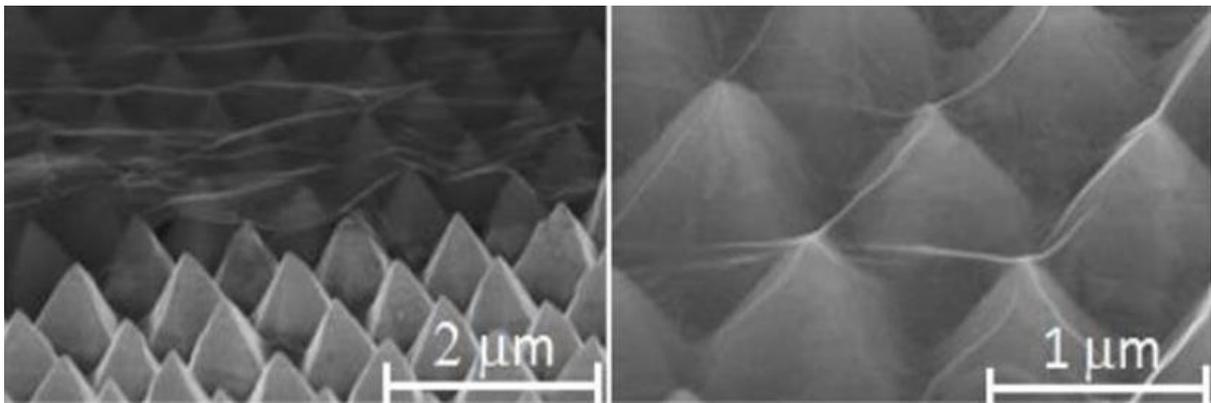
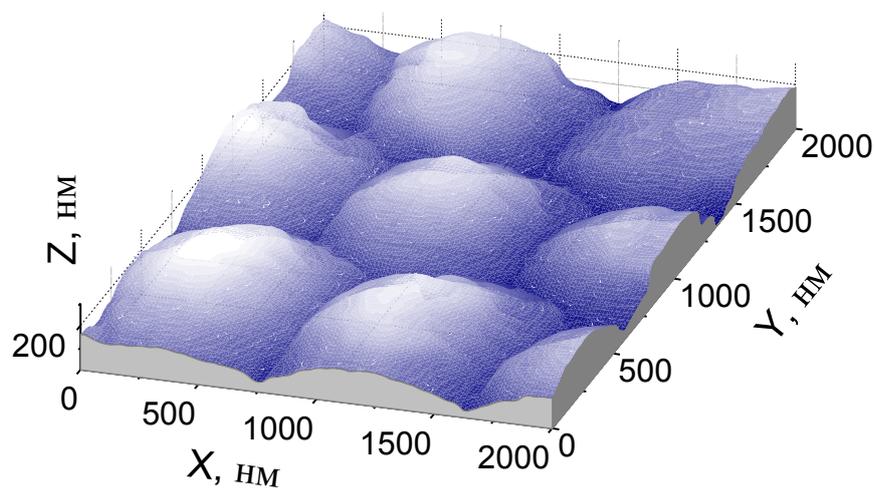


Рис. 25. СЭМ изображение графена, помещенного на микроструктуру из пирамид GaN, электронный луч микроскопа проходит сквозь слой графена, поэтому детали структуры практически не видны.

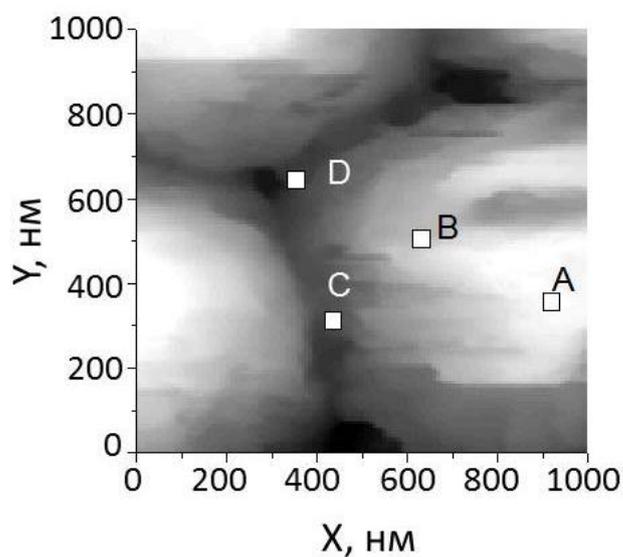
Особенностью данных изображений является то, что в отличие от СЭМ микроскопии мы видим поверхность только графена, лежащую на пирамидах. Это даст нам непосредственную информацию о том, как графен прилегает к вершинам пирамид, изображающих полупроводниковые приборы. СТМ изображения поверхности образцов демонстрируют периодические выпуклые образования на поверхности, повторяющие гексагональную структуру массива пирамид GaN на подложке. Слой графена провисает в пространстве между пирамидами и декорирует структуру подложки.

СТМ изображения содержат локальные особенности поверхности - вогнутые и выпуклые образования размером порядка сотни нанометров. Поверхность графена не очень ровна на таком масштабе. Такие особенности могут приводить к разбросу величин электрических сопротивлений к реальным светодиодным элементам.

На рис. 27 представлено сечение поверхности графена вместе с изображениями пирамид из GaN по их форме и размерам. Видно, что слой графена провисает в пространстве между вершинами пирамид. По середине между соседними вершинами имеет место излом поверхности графена.



а)



б)

Рис. 26. СТМ изображения поверхности графена на пирамидах размером 2x2 мкм (а) и 1x1 мкм (б), точками А, В, С, D отмечены области, где были измерены локальные туннельные спектры, приведенные на Рис.28).

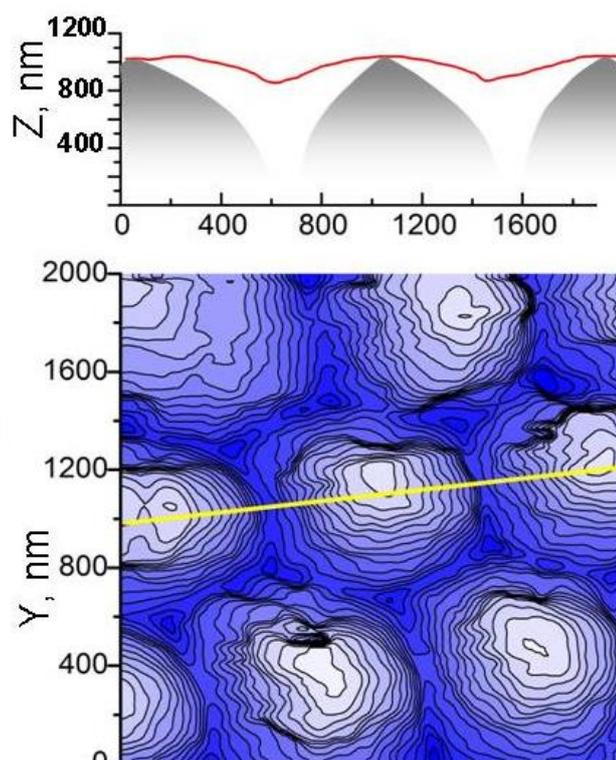


Рис. 27. СТМ изображение поверхности графена с сечением по линии между вершинами трех соседних пирамид и схематическим изображением размеров и формы самих пирамид.

Данные по локальной туннельной спектроскопии свидетельствуют, что электронные свойства графена в месте излома отличаются от свойств графена над вершиной пирамиды. Локальные туннельные спектры, измеренные в точках А, В, С и D Рис. 26б, представлены на Рис. 28. Локальные туннельные спектры снятые в различных точках графена свидетельствуют о неоднородности энергетического спектра графена. Это не удивительно, поскольку СТМ изображения топография поверхности показывают наличие локальных ее особенностей, с которыми могут быть связаны механические напряжения, влияющие на энергетический спектр. Локальная вольтамперная характеристика, измеренная в точке А на вершине выпуклого образования на поверхности графена, имеет почти линейный характер зависимости, что свидетельствует о металлическом характере проводимости графена в этой точке. Деформация графена в этой

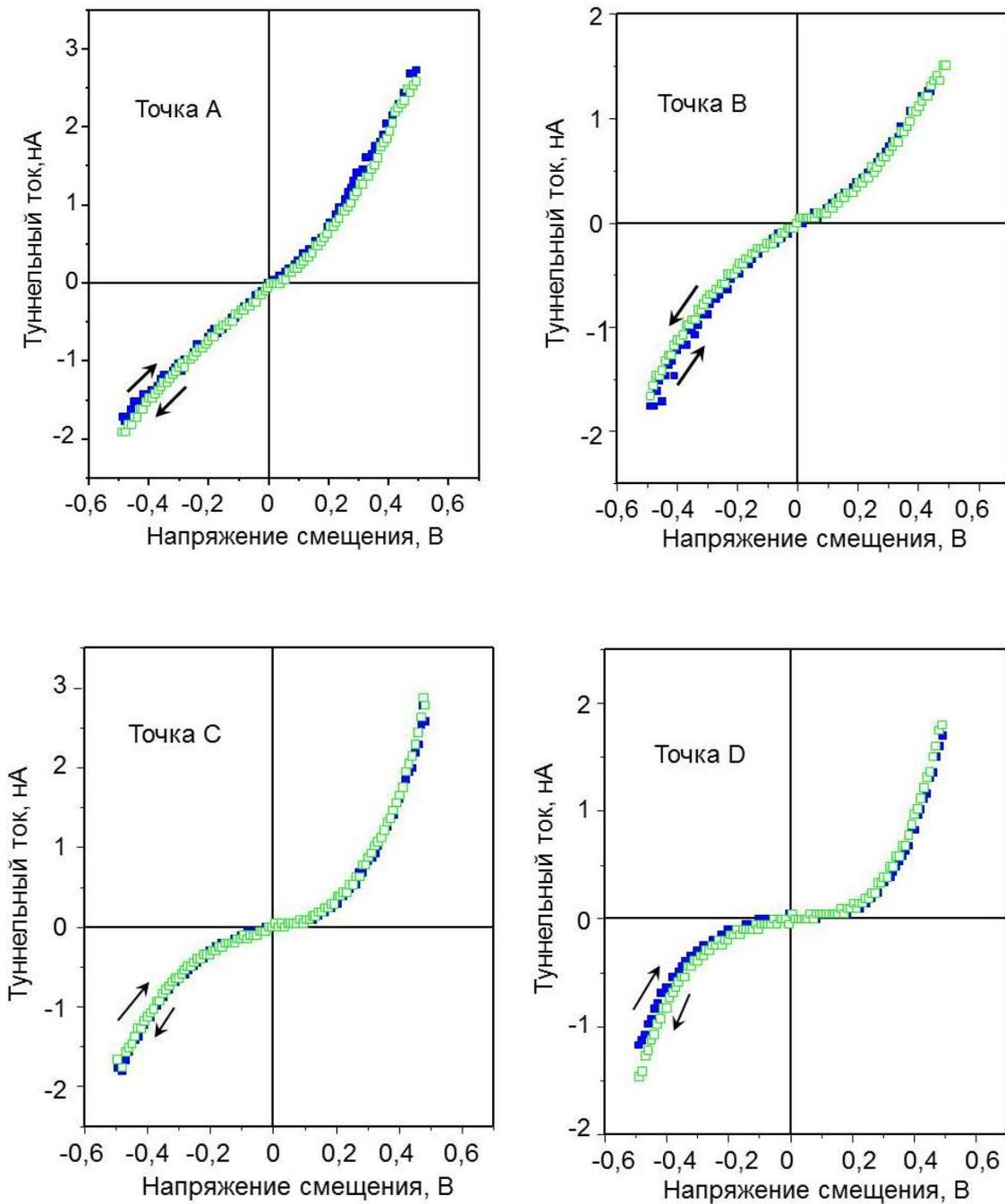


Рис.28. Локальные туннельные спектры, измеренные в точках А, В, С и D на Рис. 26 (направления развертки напряжения смещения указаны стрелками)

точке минимальна и энергетический спектр соответствует плоскому слою графена. ВАХ в точках В, С, D измерены в точках деформированной поверхности графена, в которых присутствуют локальные механические напряжения. Вольтамперные характеристики становятся нелинейными и

степень этой нелинейности разная, в разных точках поверхности. Такое поведение, видимо, связано с разной степенью механических напряжений в разных точках поверхности. Вблизи энергии Ферми графена появляется относительный минимум плотности электронных состояний. При этом обращение в ноль электронной плотности мы не обнаружили. На Рис. 29 представлена зависимость дифференциальной проводимости от напряжения смещения для ВАХ, измеренной в точке D.

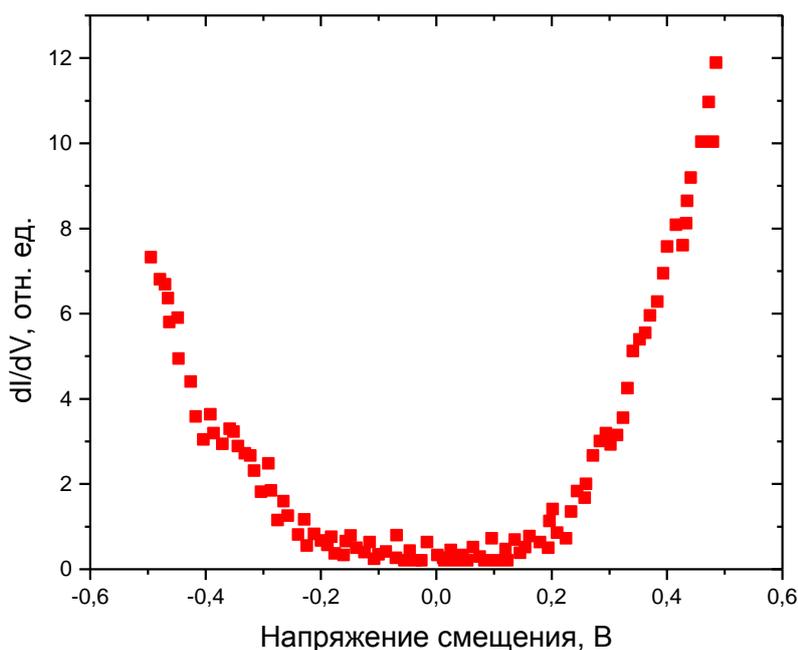


Рис. 29. Зависимость дифференциальной проводимости от напряжения смещения для вольт-амперной характеристики в точке D.

Эта зависимость определяется относительным изменением энергетической зависимости туннельной плотности электронных состояний в области поверхности вблизи иглы СТМ. Видно, что плотность состояний имеет широкий минимум вблизи уровня Ферми (нулевого напряжения смещения) несимметричный относительно  $V = 0$ . Известно, что графен в нормальном состоянии не имеет запрещённой зоны, проводимость носит полуметаллический характер. Ряд теоретических работ и экспериментальных исследований (например [19]) показывает, что деформация графена может приводить к появлению запрещённой зоны в нём.

## Глава II. Атомарно-силовой микроскоп.

СТМ позволяет изучать только достаточно хорошо проводящие материалы. Следящая система СТМ регистрирует и поддерживает постоянным туннельный ток между металлической иглой и поверхностью образца. Атомарно-силовой микроскоп (АСМ), в котором следящая система регистрирует силы атомного взаимодействия между зондом и поверхностью образца, нечувствителен к проводимости образца. С его помощью с высоким пространственным разрешением (вплоть до атомарного) возможно исследование топографии поверхности металлов, полупроводников и диэлектриков.

### 2.1. Принцип действия АСМ.

Атомарно-силовой микроскоп (рис. 30) зондирует поверхность образца тонкой иглой, длина которой примерно несколько микрон и диаметр менее чем  $100 \text{ \AA}$ . Игла находится на свободном конце упругой

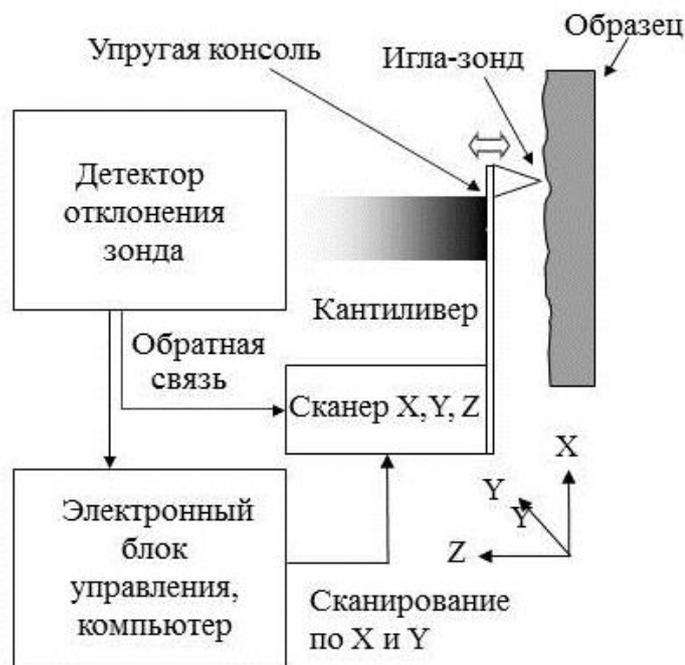


Рис. 30. Схематическое изображение атомарно-силового микроскопа.

консоли (cantilever) длиной от 100 до 200 мкм (рис. 31). Силы взаимодействия между иглой и поверхностью образца заставляют иглу с консолью отклоняться вниз или вверх. Специальный детектор регистрирует отклонение консоли при перемещении иглы вдоль поверхности образца или, что чаще, образца относительно иглы. Полученные данные с помощью компьютера позволяют построить топографическое изображение поверхности. Атомарно-силовой микроскоп может быть использован для изучения поверхности диэлектрических, полупроводниковых и металлических материалов.

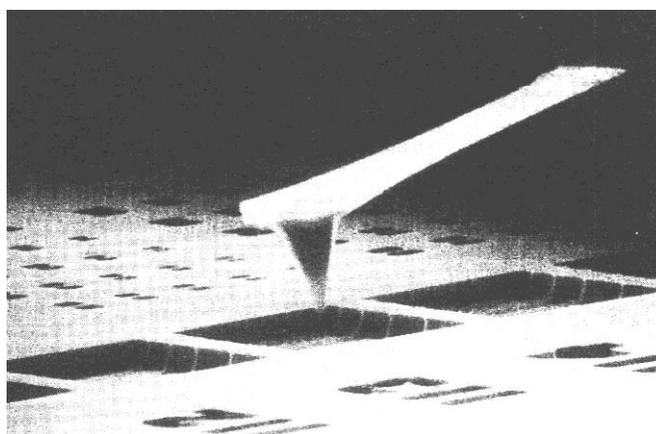


Рис. 31. Изображение иглы и консоли АСМ, полученное с помощью электронного растрового микроскопа.

В разных типах атомарно-силового микроскопа к отклонению консоли могут приводить различные силы взаимодействия. В наиболее распространенных АСМ основной вклад дают межатомные силы отталкивания или притяжения. На рис. 32 представлена зависимость этих сил от расстояния между иглой и поверхностью образца. При уменьшении этого расстояния притяжение между иглой и поверхностью сменяется их

отталкиванием. На кривой отмечены области расстояний и сил, при которых реализуют контактный и безконтактный режимы работы АСМ.

При контактном режиме (contact mode), который иногда также называют режимом отталкивания, игла АСМ находится в «мягком физическом контакте с образцом. Игла прикреплена к концу консоли с низкой постоянной упругости, меньшей, чем эффективная межатомная константа упругости в образце. При сканировании сила контактного взаимодействия изгибает консоль в соответствии с изменением топографии поверхности образца. Сила отталкивания очень быстро возрастает при уменьшении расстояния между иглой и поверхностью (рис. 32). Это означает, что сила отталкивания будет компенсировать почти любую силу, которая направлена на сближение атомов друг с другом. В АСМ упругая консоль прижимает иглу к образцу, но сгибается сама консоль, а атомы на конце иглы не приближаются к атомам поверхности. Даже если использовать очень упругую консоль, то расстояние между иглой и

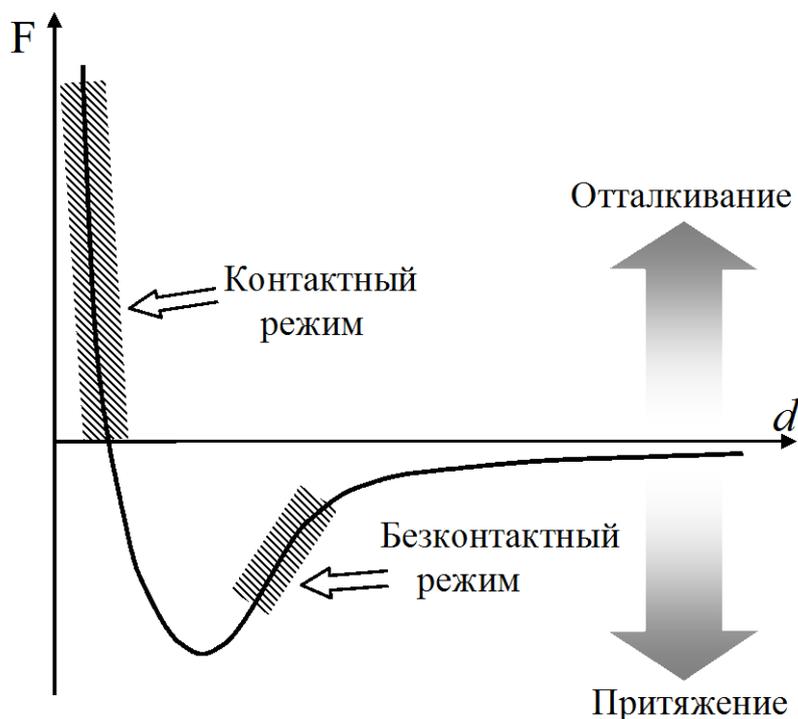


Рис. 32. Зависимость межатомных сил от расстояния между иглой и поверхностью образца.

поверхностью вряд ли заметно уменьшится – поверхность образца под иглой просто будет деформироваться.

При работе наиболее распространенных конструкций АСМ в контактном режиме сила отталкивания компенсирует обычно две силы, которые прижимают иглу к поверхности образца. Во-первых, это упругая сила самой консоли. Величина (вообще говоря, и знак – притяжение или отталкивание) этой силы зависит от направления и степени изгиба консоли, ее постоянной упругости. Кроме того, при сканировании на воздухе присутствует сила капиллярности, которая существует из-за наличия тонкого слоя воды на поверхности образца. При смачивании водой кончика иглы капиллярная сила является довольно значительной силой притяжения (порядка  $10^{-8}$  Н), которая держит иглу в контакте с поверхностью. Величина этой силы зависит от расстояния между иглой и поверхностью, но в контактном режиме сканирования это расстояние остается практически постоянным и капиллярная сила почти не изменяется (предполагаем, что свойства слоя воды одинаковы вдоль поверхности). Суммарная величина этих сил может достигать  $10^{-8} \div 10^{-9}$  Н, но чаще всего сканируют при прижимающей силе  $10^{-6} \div 10^{-7}$ .

Для построения топографического изображения поверхности образца надо регистрировать очень малые отклонения консоли. В большинстве современных конструкций АСМ положение консоли измеряют оптическим способом. В наиболее распространенной схеме регистрации (рис. 33) лазерный луч отражается от верхней поверхности консоли в позиционно-чувствительный фотодетектор. При изгибе консоли отраженный лазерный луч меняет свое положение в детекторе. Современные позиционно-чувствительные фотодетекторы способны зарегистрировать смещение луча на расстояние порядка  $10 \text{ \AA}$ . Если детектор поместить достаточно далеко от консоли, то из-за большой оптической длины хода луча он может измерить

перемещение консоли по вертикали на расстояние менее одного ангстрема. В других способах регистрации отклонения консоли используют оптическую интерференцию, тензодатчики и даже СТМ. В некоторых последних

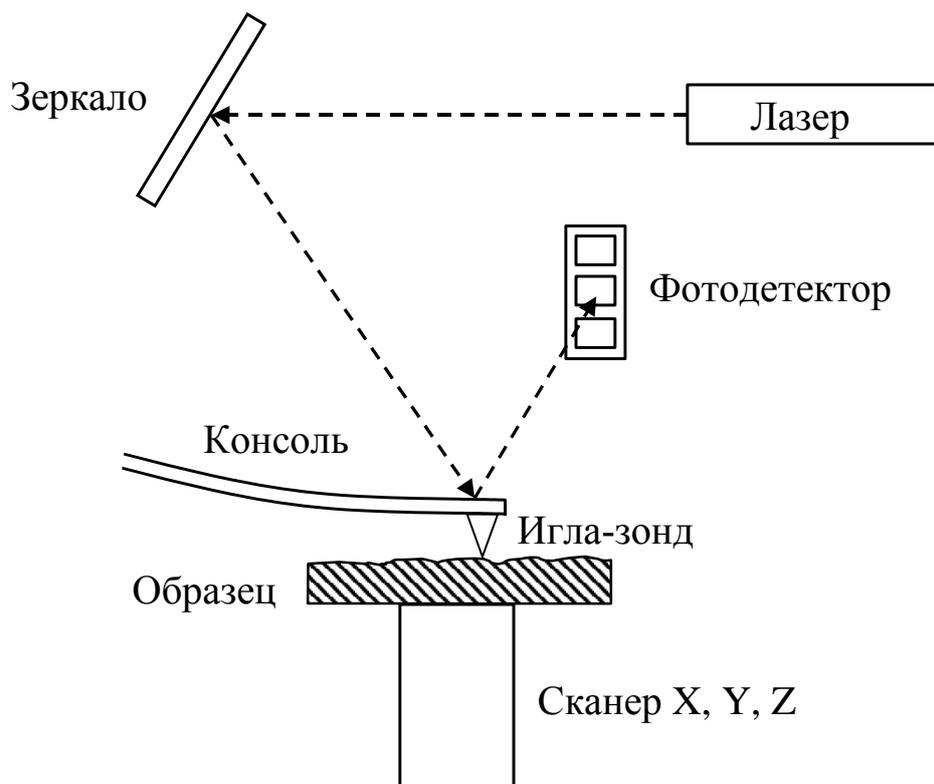


Рис. 33. Схема оптического способа регистрации отклонения консоли АСМ.

конструкциях АСМ используют консоль, изготовленную из пьезоэлектрического материала. В этом случае деформация консоли при ее отклонении приводит к появлению на гранях консоли электрического напряжения, которое достаточно легко измерить.

Топографическое АСМ изображение поверхности образца может быть построено двумя способами. В первом из них для создания изображения поверхности используют непосредственно изменение отклонения консоли при сканировании. Во втором способе отклонение консоли используется в качестве входного сигнала следящей системы с обратной связью, которая с помощью сканера сдвигает консоль (или образец) по оси Z так, что изгиб

консоли сохраняется постоянным. Первый способ называют режимом постоянной высоты, поскольку при сканировании не происходит перемещения ни образца, ни держателя консоли по оси Z. Вторым режимом – режимом постоянной силы. При постоянном изгибе консоли сила, приложенная зондом к образцу, остается постоянной. В этом режиме скорость сканирования ограничена частотной полосой пропускания следящей системы, но при этом хорошо контролируется сила, приложенная к образцу. Такой режим используется чаще всего. Режим постоянной высоты используется при сканировании гладких поверхностей для получения атомарного разрешения, когда отклонения консоли и, следовательно, изменения приложенных сил очень небольшие по величине. Этот режим используется также для получения изображений поверхности в реальном времени, когда необходимо иметь большую скорость сканирования.

В безконтактном режиме (*non-contact mode*), известном также как режим притяжения, в АСМ используют Ван-дер-Ваальсовы силы притяжения (рис. 32). В этом режиме расстояние между иглой и поверхностью составляет обычно величину  $50 \div 100 \text{ \AA}$ . На таком расстоянии электронные орбиты атомов иглы начинают взаимодействовать с электронными орбитами атомов образца. Это взаимодействие проявляется в виде слабого притяжения, поскольку в любой момент времени атомы иглы и образца оказываются поляризованными в одном и том же направлении. Если бы атомы были свободными, они бы двигались все ближе друг к другу вплоть до появления силы отталкивания.

Как видно из рис. 32, в области расстояний, соответствующих безконтактному режиму работы АСМ, наклон кривой меньше, чем в области сил отталкивания. Это означает, что в этом режиме консоль отклоняется при изменении расстояния между иглой и поверхностью образца значительно меньше, чем в контактном режиме. Более того, в безконтактном режиме приходится использовать жесткую консоль, иначе игла будет притягиваться к

образцу вплоть до появления силы отталкивания. А жесткая консоль отклоняется совсем мало под действием сравнительно слабой силы притяжения. Таким образом, в безконтактном режиме работы АСМ необходимо использовать очень чувствительную систему для регистрации отклонений консоли. С этой целью в упругой консоли возбуждают колебания вблизи ее собственной механической резонансной частоты (обычно 200 – 300 кГц) с амплитудой у зонда порядка нескольких десятков ангстрем. При сканировании регистрируют изменения резонансной частоты или амплитуды колебаний. Чувствительность такой схемы регистрации сил притяжения обеспечивает вертикальное разрешение менее одного ангстрема – такое же, как и в контактном режиме.

Резонансная частота консоли изменяется из-за того, что внешняя сила – сила притяжения – имеет разную величину при минимальном и максимальном расстояниях колеблющейся иглы от поверхности образца. При сканировании в безконтактном режиме измеряют частоту колебаний консоли и поддерживают ее постоянной с помощью следящей системы, передвигающей консоль сканером вниз или вверх. При постоянной частоте колебаний сохраняется среднее расстояние между иглой и поверхностью образца. Сигнал, управляющий положением консоли по оси  $Z$  с помощью сканера, используют для построения топографического изображения поверхности.

В безконтактном режиме сила взаимодействия между иглой и поверхностью очень мала –  $\sim 10^{-12}$  Н. Это очевидное преимущество этого режима при работе с мягкими или эластичными материалами. Это также важно для изучения объектов, свойства которых могут измениться при касании зондом образца в контактном режиме, в частности, при исследовании полупроводниковых кристаллов и наноструктур.

В случае достаточно жестких образцов контактный и безконтактный режимы работы АСМ позволяют получать практически одинаковые

изображения поверхности. Однако, если на такой поверхности имеется несколько монослоев воды, то изображения могут сильно отличаться. АСМ, работающий в контактном режиме, воспроизведет изображение поверхности образца, тогда как в безконтактном режиме будет получено изображение слоя воды на этой поверхности.

Качество результатов, которые могут быть получены в безконтактном режиме, сильно зависят от свойств консоли и зонда. Консоль в этом случае должна быть значительно более жесткой, чем для контактного режима. Должно быть исключено случайное касание иглой поверхности при сканировании – при жесткой консоли при касании игла разрушается и деформируется поверхность образца. В безконтактном режиме необходимо иметь более тонкую иглу-зонд – из-за сравнительно слабой зависимости сил притяжения от расстояния значительно больший объем зонда взаимодействует с поверхностью образца.

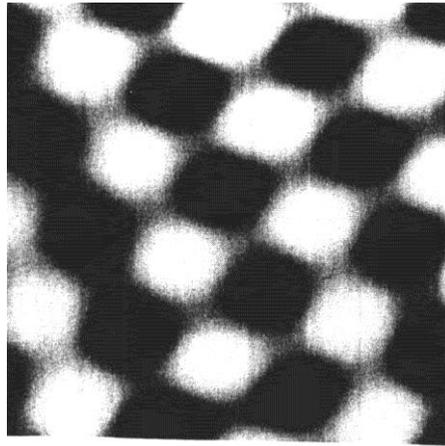
Существует еще один режим работы АСМ – режим «постукивания» (tapping mode). По сути это контактный режим, но по своему действию похож на безконтактный. В этом режиме консоль колеблется на своей резонансной частоте с довольно большой амплитудой – порядка 1000 Å. Игла касается поверхности образца при каждом колебании (отсюда название – режим «постукивания»). В этом режиме сканирования меньше вероятность повреждения поверхности образца, чем в контактном режиме, поскольку здесь исключены поперечные силы – силы трения, зонд не цепляется за уступы на поверхности. Однако вертикальная сила в режиме «постукивания» должна быть больше капиллярной силы, чтобы игла проникала сквозь слой воды до поверхности образца и поднималась обратно. Этой силы обычно достаточно, чтобы деформировать мягкие или эластичные материалы. Поэтому изображения, полученные в этом режиме, часто представляют собой смесь топографии и упругих свойств поверхности образца.

Алгоритмы, электронные устройства управления работой, программное обеспечение АСМ практически такие же как для СТМ. По этой причине в лабораторной практике часто используют сменные аналитические узлы СТМ и САМ при одних и тех же внешних устройствах управления и регистрации данных.

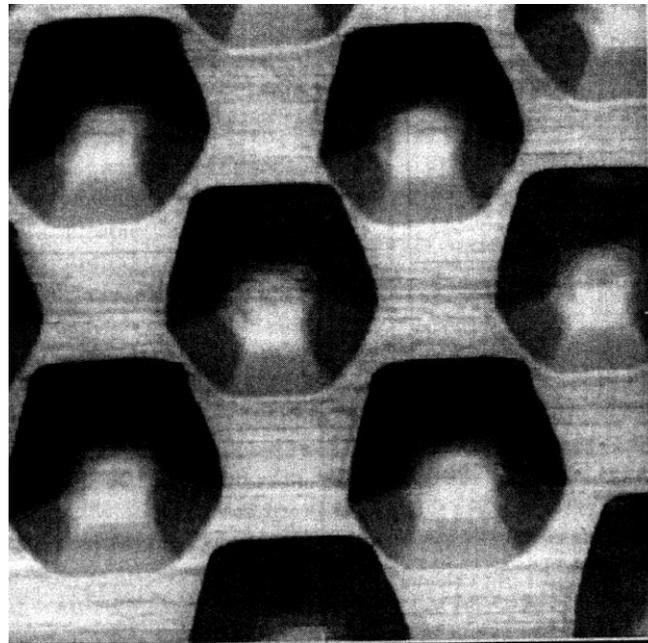
## 2.2. Применение АСМ для исследования полупроводниковых материалов и наноструктур.

При СТМ исследовании высокоомных полупроводниковых материалов могут возникнуть непреодолимые трудности. В полупроводниках с низкой концентрацией носителей заряда сопротивление приконтактной области образца (особенно с учетом геометрического фактора – сопротивления растекания) может оказаться настолько большим, что следящая система, пытаясь поддержать заданную даже очень малую величину туннельного тока, будет двигать иглу СТМ к поверхности вплоть до ее касания. Ясно, что сканирование вдоль поверхности в таких условиях становится невозможным. В полупроводниковых структурах могут также существовать области, обедненные носителями заряда, при сканировании вдоль которых возможно касание иглой поверхности. И, наконец, СТМ совершенно не пригоден для изучения поверхности полуизолирующих полупроводниковых материалов. Информацию об особенностях топографии поверхности таких объектов возможно получить только с помощью АСМ.

В АСМ экспериментах возможно получать, как правило, несколько более худшее предельное пространственное разрешение, чем при СТМ исследованиях поверхности полупроводниковых материалов. Атомарное разрешение, впрочем, может быть получено. На рис. 34а представлено АСМ изображение поверхности кристалла *PbS* [4]. Период наблюдаемых особенностей топографии поверхности ( $4.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$ ) соответствует расстоянию между двумя одинаково заряженными ионами решетки *PbS*. Однако трудно сказать точно, каким ионам – свинца или серы – соответствуют максимумы топографии (светлые участки изображения). Дело в том, что химическая связь в *PbS* носит смешанный ионно-ковалентный характер. Если рассматривать ионные радиусы свинца и серы ( $r_{\text{Pb}} = 1.2 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{S}} = 1.84 \text{ \AA}$ ), то максимумам должны соответствовать атомы серы. При



a)



б)

Рис. 34. АСМ изображения поверхности  $12 \times 12 \text{ \AA}^2$  кристалла  $PbS$  (а) и нанокристаллов  $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$  на подложке  $GaAs$  (311) (размер изображения  $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ ) (б).

ковалентных радиусах ( $r_{Pb} = 1.96 \text{ \AA}$ ,  $r_S = 1.04 \text{ \AA}$ ), наоборот, максимумы должны отражать положения атомов свинца. Чтобы выяснить, какой тип взаимодействия между зондом из  $SiO_2$  является преобладающим, необходимы дополнительные эксперименты.

Возможности АСМ были ярко продемонстрированы при исследовании процессов образования самоорганизованных квантовых точек при эпитаксиальном послойном росте слоев полупроводниковых соединений  $A_3B_5$  с несопадающими постоянными решетки [20]. На рис. 34б представлено АСМ изображение нанокристаллов  $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ , сформированных посредством процесса самоорганизации. На кристаллической подложке  $GaAs$  с большим индексом Миллера (311) сначала был эпитаксиально выращен буферный слой твердого раствора  $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ . Затем поверх этого слоя нанесли тонкий слой (толщиной 10 нм) твердого раствора  $In_{0.2}Ga_{0.8}As$ , постоянная решетки которого значительно отличается от постоянной решетки  $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ . Из-за больших механических напряжений этот тонкий слой самораспадается на островки нанометрового размера, вокруг которых при температуре 800С образуются нанокристаллы  $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$  за счет массопереноса из буферного слоя. Как видно из рис. 34б, все нанокристаллы имеют четкую кристаллическую огранку и расположены в плоскости поверхности регулярным образом. АСМ изображения таких объектов, полученных при различных технологических режимах, представляют большое значение для выяснения механизмов самоорганизации. Процессы самоорганизации могут играть важную роль при создании структур нано- и оптоэлектроники. Применение СТМ было бы в этом случае невозможным из-за высокого удельного сопротивления  $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ . Однако, к сожалению, с помощью АСМ невозможно получить информацию об электронных свойствах нанокристаллов.

## **Заключение.**

Семейство сканирующих зондовых микроскопов включает в себя, помимо СТМ и АСМ, целый ряд других приборов, рассмотрение которых осталось за рамками настоящего пособия. Модификации АСМ позволяют, например, исследовать магнитную структуру образца (MFM – magnetic force microscopy) и пространственное распределение объемного заряда (EFM – electrostatic force microscopy). Сканирующий оптический микроскоп ближнего поля (NSOM – near-field scanning optical microscope) обеспечивает в видимом диапазоне света разрешение до 150 Å. Сканирующая зондовая микроскопия является одним из самых мощных методов исследования полупроводниковых материалов и наноструктур при субмикронном пространственном разрешении. Такие исследования несомненно способствуют развитию физики и технологии квантоворазмерных систем, созданию новых приборов нанoeлектроники.

## Список использованной литературы.

1. *Binnig G., Rohrer H.* Scanning tunneling microscopy // IBM J. Res. Develop., V. **30**, No 4. 1986. P. 355-369.
2. *Methods of experimental physics: Scanning tunneling microscopy.* Vol. 27, Edited by J.A.Stroscio and W.J.Kaiser, Academic Press, Inc., 1993. 573 p.
3. *Scanning tunneling microscopy I. General principles and applications to clean and adsorbate-covered surfaces.* Edited by H.-J.Guentherodt and R.Wiesendanger, Springer Verlag, 1994. 432 p.
4. *Scanning tunneling microscopy II. Further applications and related scanning techniques.* Edited by H.-J.Guentherodt and R.Wiesendanger, Springer Verlag, 1995. 308 p.
5. *Scanning tunneling microscopy III. Theory of STM and related scanning techniques.* Edited by H.-J.Guentherodt and R.Wiesendanger, Springer Verlag, 1996. 450 p.
6. *Пикус Г.Е.* Основы теории полупроводниковых приборов. М.: Наука, 1965. 448 с.
7. *Вольф Е.Л.* Принципы электронной туннельной спектроскопии. - Киев, “Наукова Думка”, 1990. 454 с.
8. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Наука, 1974. 752 с.
9. *Давыдов Д. Н., Тимофеев В. А., Грохольский С. А., Рыков С. А., Немов С. А., Захарова И.Б.* О возможности исследования локального энергетического спектра тонких полупроводниковых пленок с помощью новой конструкции низкотемпературного сканирующего туннельного микроскопа // Письма в ЖТФ, т.19, вып. 24, 1993. С. 26-30.

10. *Зыков В. А., Гаврикова Т. А., Немов С. А., Рыков С. А.* Дефектообразование в тонких компенсированных слоях PbSe:Cl // Журнал прикладной химии, т. 71, вып.4, 1998. С. 529-535.
11. *Davydov D. N., Lyanda-Geller Yu., Rykov S. A., Hancotte H., Deltout R., Jansen A. G. M., Wyder P.* Nanometer scale modification and characterization of lead telluride surface by scanning tunneling microscope at 4.2.K // Journal of Applied Physics. Vol. **79** (5), 1996. P. 2435-2438.
12. *Altshuler B. L., Aronov A. G.* Zero bias anomaly in tunnel resistance and electron-electron interaction // Solid State Comm., V. **30**, No. 3, 1979. P. 115-117.
13. *Houghton A., Senna J. R., and Ying S. C.* Magnetoresistance and Hall effect of a disordered interacting two-dimensional electron gas // Phys. Rev. B, V. **25**, No. 4, 1982. P. 2196-2210.
14. *A..V.Babichev, S.A.Rykov, M.Tchernycheva, A.N.Smirnov, V.Yu Davydov, Yu.A.Kumzerov.* Influence of Substrate Microstructure on the Transport Properties of CVD-Graphene // ACS Appl. Mater. Interfaces, ,V. **8**, No. 1, 2016. P 240–246
15. *Sh. Ganbarova, T., Babichev, A.V., Rykov, S.A.* Scanning tunneling microscopy of a graphene layer placed on a micro structured substrate // Journal of Physics: Conference Series V. **816**, No. 1,2017, P/012032
16. *Choe, M.* Au nanoparticle-decorated graphene electrodes for GaN-based optoelectronic devices [Text] / Choe M., Cho C.Y., Shim J.P., Park W., Lim S.K., Hong W.K., Hun L. B., Lee D.S., Park S.J. Lee T. // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 101 (3). – P. 031115.
17. *Huang, H.M.* Enhanced internal quantum efficiency in graphene/InGaN multiple-quantum-well hybrid structures [Text] / Huang H.M., Chang C.Y., Hsu Y.S., Lu T.C., Lan Y.P., Lai W.C. // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 101 (6). – P. 061905-061905.

18. *Min Lee, J.* Metal/graphene sheets as p-type transparent conducting electrodes in GaN light emitting diodes [Text] / Min Lee J., Yong Jeong H., Jin Choi K., Il Park W. // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 99 (4) .– P. 041115-041115.
19. М.Ж. Мажид, С.С. Савинский. Изменение электронного спектра при упругой плоской деформации графена. Письма в ЖТФ, 2011г. том **37**, выпуск 11, стр 58 - 64
20. *Notzel R.* Self-organized growth of quantum-dot structures // Semicond. Sci. Technol., Vol. 11, 1996. P. 1365-1379.