

УДК 621.384.8-52

## СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ В ИАНП РАН

© А.О. Голубок

*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 10 июля 1999 г.

В работе изложены основы сканирующей зондовой микроскопии, дан ретроспективный обзор исследований в области сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии, выполненных в ИАНП РАН.

### ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие науки и технологии идет по пути перехода к системам пониженной двух, одно и квазиульмерной размерности, связано с экспериментами с молекулярными и атомными слоями и кластерами и даже с одиночными молекулами и атомами. Очевидно, что при этом первостепенной становится проблема повышения пространственного разрешения и чувствительности диагностических методов.

Существуют два основных экспериментальных подхода, обеспечивающие высокое пространственное разрешение: пучковый и зондовый. В первом случае с объектом исследования взаимодействует сфокусированный пучок частиц или излучений, причем источник пучка и детектор результатов взаимодействия пучка с объектом находятся от него на достаточно далеком расстоянии. Для получения изображения объекта используются оптические, электронно-оптические, ионно-оптические, рентгено-оптические, акусто-оптические и т. п. системы, формирующие и перемещающие пучок на больших расстояниях по сравнению с длиной волны зондирующих частиц. Пространственное разрешение пучковых методов ограничивается длиной волны зондирующих частиц. Во втором случае используется взаимодействие между твердотельным нанозондом, приближенным к объекту исследования на некоторое малое расстояние  $\lambda$ , где  $\lambda$  — характерная длина затухания взаимодействия "зонд-объект". Для получения изображения объекта используются прецизионные системы механического сканирования нанозондом над образцом (или образцом над нанозондом), причем система автоматического регулирования стабилизирует параметры наноконтакта между зондом и объектом в процессе сканирования. Пространственное разрешение сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) определяется характерным размером наноконтакта между зондом и образцом. Образно выражаясь, можно сказать, что в первом случае образец осматривается, в во втором

— ощупывается и обстукивается. В зависимости от природы взаимодействия между нанозондом и объектом СЗМ подразделяют на сканирующие туннельные микроскопы (СТМ — детектируется туннельный ток, протекающий между нанозондом и объектом), сканирующие силовые микроскопы (ССМ — детектируется локальная сила, действующая между нанозондом и объектом, причиной которой может быть Ван-дер-Ваальсовское, электростатическое, магнитное взаимодействия, трение и т. п.), оптические микроскопы ближнего поля (ОМБП — детектируются оптические фотоны, возникающие в области ближнего поля у поверхности объекта, интенсивность которых экспоненциально затухает при удалении от поверхности на расстояние, соизмеримое с длиной волны света), сканирующие акустические микроскопы (детектируются звуковые колебания) и т. п. Прототипом СЗМ в определенном смысле можно считать стетоскоп, с помощью которого еще в прошлом веке врач прослушивал больного. Действительно, размер стетоскопа (зонда) и расстояние от него до объекта исследования много меньше детектируемых акустических колебаний. Именно поэтому, сканируя стетоскопом, удается исследовать внутренние органы с пространственным разрешением, не ограниченным снизу длиной волны звука. Первым СЗМ прибором с нанометровым пространственным разрешением, по-видимому, следует считать профилометр Янга [1], в котором детектировался автоэмиссионный ток между сканирующим металлическим нанозондом и исследуемой поверхностью. Экспериментальный подход Янга получил блестящее развитие в работах Г. Биннига и Г. Рорера, которые привели к появлению СТМ с атомным пространственным разрешением и были удостоены Нобелевской премии по физике в 1986 г. [2]. Интересно отметить, что вместе с Г. Биннигом и Г. Рорером премию также получил Э. Руска за изобретенный им в 30-е годы электронный микроскоп — классический прибор пучкового типа.

Исследованиям в области СТМ в ИАНП РАН предшествовали эксперименты по неупругой элек-

тронной туннельной спектроскопии в планарных М-Д-М контактах [3]. Работы в области СТМ начались в 1985г., в 1986 г. в институте был организован сектор сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии, преобразованный затем в лабораторию СТМ.

Мы начали наши исследования более 10 лет назад, считая, что именно СЗМ-метод станет одним из основных методов исследований в области физики и технологии наномасштабов. Мы также считали, что объединение пучковых и зондовых методов приведет к появлению нового качества локальной диагностики наноструктур. Поэтому целью работ, проводимых в лаборатории СТМ ИАиП РАН, было развитие инструментальных и методических аспектов сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии для визуализации поверхности в вакууме, газе и жидкости (в том числе криогенной), включая объединение СЗМ с пучковыми методами и применение разработанной в институте СЗМ-аппаратуры для исследования металлов, полупроводников, ВТСП и объектов биологического характера. Начиная наши исследования, мы опирались на основополагающие работы Г. Биннига и Г. Рорера и ряд работ зарубежных исследовательских групп. В приборно-методическом отношении мы, как и еще несколько групп в России (М.С. Хайкин, В.И. Панов, В.К. Адамчук, В.С. Цой), стартовавших примерно одновременно, находились в начале длинного пути, так как приборно-методическая база СТМ в стране в то время полностью отсутствовала. Для того, чтобы охарактеризовать ситуацию, сложившуюся к этому моменту, хотелось бы привести такой пример: в конце 70-х годов была опубликована статья Г. Биннига и Г. Рорера, в которой сообщалось о том, что для защиты от вибраций узел туннелирования размещался на постоянном магните, левитирующем над сверхпроводящей свинцовой чашкой, охлажденной до температуры жидкого гелия. Естественно, что вся конструкция СТМ при этом размещалась в криостате с жидким гелием. По-видимому, комментарии здесь излишни и понятно, в каких глубоких раздумьях мы находились, обдумывая организацию СТМ-эксперимента. К счастью, как об этом позднее сообщили сами авторы, эти экспериментальные предосторожности оказались избыточными, а описанная установка была "царь-установкой", которая никогда не работала, так же, как никогда не стреляла "Царь-пушка" и никогда не звонил "Царь-колокол".

### 1. ДИАГНОСТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СТМ-МЕТОДА

Туннельный ток, протекающий между берегами туннельного контакта, определяется видом по-

тенциальной энергии электрона в области контакта, электронными свойствами и геометрической формой его берегов. Определение туннельного тока в трехмерном случае представляет собой достаточно сложную задачу, как с вычислительной точки зрения, так и с точки зрения создания адекватной физической модели. Однако, основные представления о диагностических возможностях метода дает простое выражение для плотности туннельного тока  $j$ , протекающего между плоскими металлическими берегами [4]:

$$j \approx \int_{\varepsilon_F - eV}^{\varepsilon_F} \rho_t(\varepsilon) \rho_s(\varepsilon + eV) T(\varepsilon, eV) d\varepsilon,$$

где  $\rho_t(\varepsilon)$  – плотность занятых электронных состояний в зонде,  $\rho_s(\varepsilon + eV)$  – плотность свободных электронных состояний в образце,  $T(\varepsilon, eV)$  – прозрачность туннельного барьера,  $e$  – заряд электрона,  $V$  – напряжение смещения,  $\varepsilon$  – энергия электрона. В одномерном случае, при малом напряжении смещения по сравнению с высотой потенциального барьера ( $eV < \Phi$ ), когда ширина барьера не зависит от напряжения смещения, выражение для плотности туннельного тока, при условии  $\rho_t(\varepsilon) = \text{const}$ , имеет вид:

$$j \approx V \exp\{-4\pi(2m\Phi)^{1/2} z/h\} \approx V \exp\{-\alpha(\Phi)^{1/2} z\},$$

где  $z$  – расстояние между берегами контакта,  $m$  – масса электрона,  $h$  – постоянная Планка,  $\Phi$  – эффективная высота потенциального барьера,  $\alpha = 4\pi(2m)^{1/2}/h$ . Если влияние потенциала изображения мало, то эффективная высота потенциального барьера представляет собой среднюю работу выхода берегов контакта. Пространственное разрешение СТМ определяется экспоненциальной зависимостью плотности туннельного тока от расстояния между берегами контакта. Пусть зонд имеет форму параболоида вращения. В цилиндрической системе координат  $z = d + r^2/2R$ , где  $z$  – ось вращения параболоида, перпендикулярная поверхности образца,  $R$ , – характеризует радиус параболоида,  $r$  – координата точки на поверхности параболоида (начало координат расположено в точке пересечения оси  $z$  с поверхностью образца),  $d$  – минимальное расстояние от поверхности зонда до поверхности образца. Тогда

$$j(r) = j_0 \exp\{-\alpha(\Phi)^{1/2} r^2 / 2R\},$$

а полный ток вычисляется из выражения

$$I = 2\pi \int j(r)rdr = 2\pi j_0 R_t / \alpha(\Phi)^{1/2}.$$

Принимая во внимание экспоненциальную зависимость тока от расстояния, положим,  $\pi(L/2)^2 j_0 = I$ , где  $L$  – размер пятна "фокусировки" туннельного тока, имеющий смысл пространственного разрешения в плоскости образца, для которого, согласно приведенным выше соотношениям, имеем

$$L = 2^{3/2} (R_t)^{1/2} / \alpha^{1/2} \Phi^{1/4}.$$

Подставляя,  $R_t = 1$  нм и  $\Phi = 4$  эВ, получим  $L = 0,4$  нм. Следует помнить, что при больших напряжениях смещения ( $eV > \Phi$ ), ширина туннельного барьера зависит от  $V$ , а выражение для плотности тока имеет вид  $j \approx V^2 \exp\{-\beta\alpha(\Phi)^{1/2} z\}$ , где  $\beta \approx 2\Phi/3eV < 1$ , что приводит к ухудшению пространственного разрешения. Таким образом, измеряемый в СТМ ток упругого туннелирования электронов несет информацию о нанотопографии поверхности, локальном потенциале, работе выхода (через эффективную высоту потенциального барьера), плотности занятых или свободных состояний (в зависимости от знака напряжения смещения). Особенности в плотности электронных состояний проявляются на зависимости  $dI/dV$ . Для корректировки влияния величины туннельного зазора на туннельные спектры производят нормировку на проводимость контакта, измеряя величину  $(dI/dV)/(IV)$ . Энергетическое разрешение туннельной спектроскопии определяется уширением уровня Ферми и имеет величину  $\approx kT$ . Существует также и неупругий канал туннелирования, приводящий к увеличению проводимости контакта на (1-10)% при  $V \geq \epsilon_i/e$ , где  $\epsilon_i$  – энергия возбуждения молекулярных колебаний, фононов, плазмонов и т. п. Неупругий канал приводит к пикам шириной  $\approx 5kT$  на зависимости  $d^2I/dV^2$  при  $V = \epsilon_i/e$  и поэтому обычно используется в диагностических целях при низких температурах.

## 2. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ ПРИНЦИПЫ СТМ, АППАРАТНО-ПРОГРАММНЫЕ СРЕДСТВА

В ИАНП РАН был проведен цикл исследований, направленный на разработку и оптимизацию физического узла СТМ, аппаратно-программных средств и методик, разработку общего алгоритма СТМ-эксперимента [5-9]. Были сформулированы приборно-методические принципы построения СТМ, проведены теоретические оценки основных параметров, разработаны методики калибровки и линеаризации микросканера, измерения резонансной частоты узла туннелирования, определения

величины температурных дрейфов. На основании проведенных исследований выбран оптимальный узел микросканирования, разработаны узлы сближения зонда и образца, функционирующие в различных средах, системы виброзащиты, программно-аппаратные средства, методики и общий алгоритм СТМ-эксперимента. Оптимальными микросканерами, с точки зрения резонансных частот, взаимовлияния осей, защиты от тепловых дрейфов, простоты и удобства, оказались цилиндрическая пьезокерамическая трубочка с секционированными электродами, предложенная Г. Биннигом, и балка крестообразного сечения, которая, насколько нам известно, впервые предложена В.К. Адамчук с соавторами из Ростовского университета.

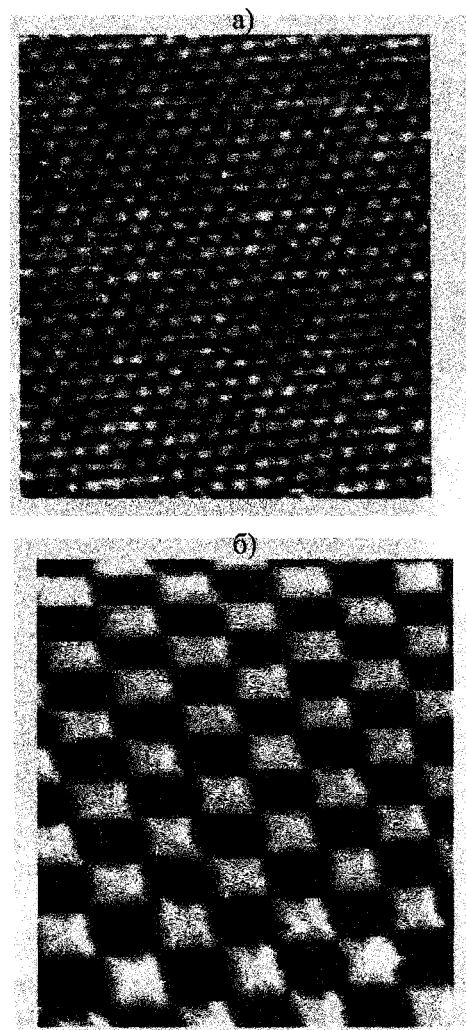


Рис. 1. СТМ-изображения тест-объектов, используемые при калибровке микросканеров.  
а) – Изображение поверхности графита с атомным разрешением.  
б) – Изображение двумерной дифракционной решетки с периодом 0,47 мкм

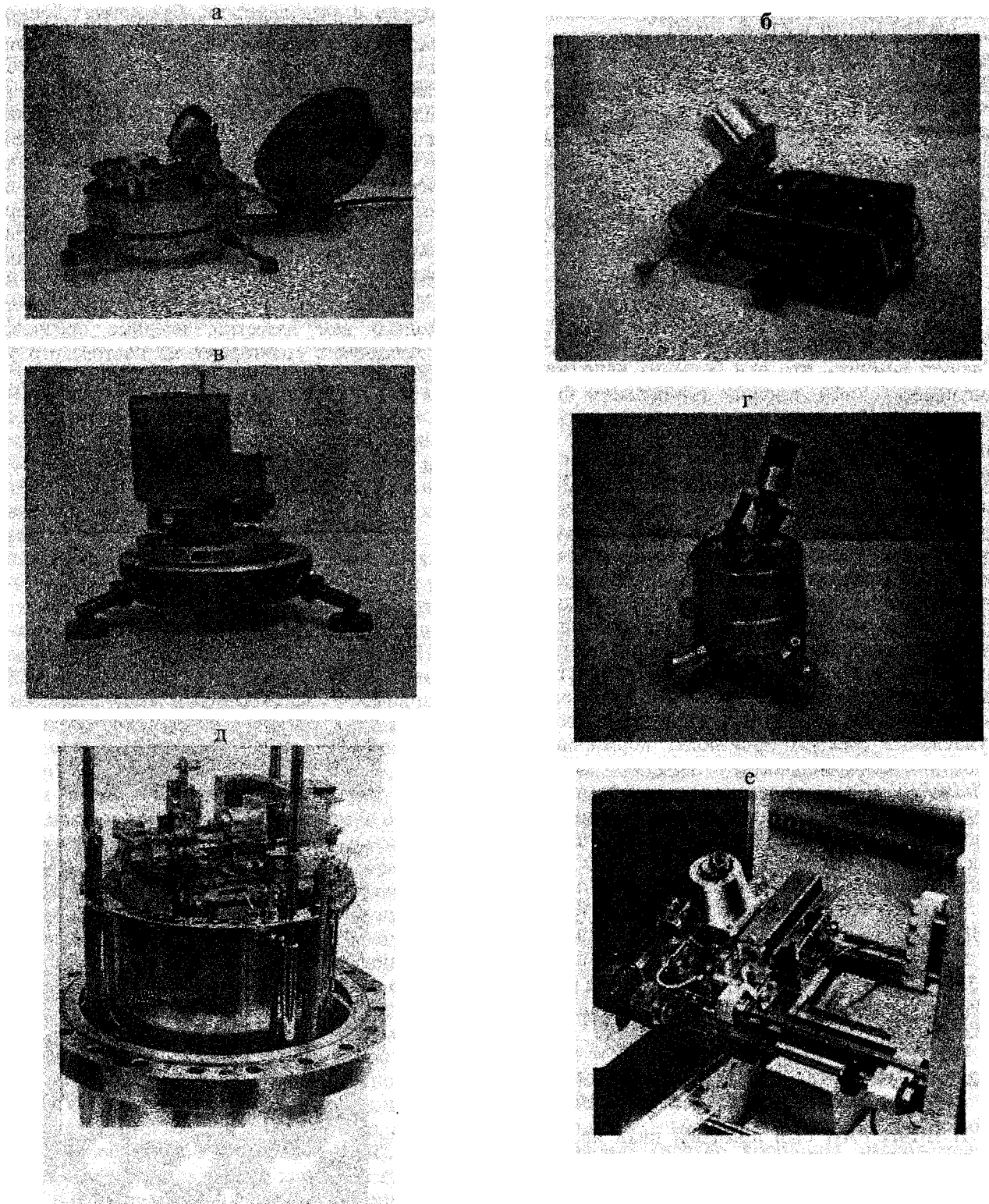


Рис. 2. Фотографии некоторых СЗМ-узлов, разработанных в ИАиП РАН: а, б, в, г – узлы, функционирующие при атмосферном давлении, д – сверхвысоковакуумный узел, совместимый с многометодовой установкой для исследования поверхности, е – СТМ, совмещенный с РЭМ

В то же время, для узлов сближения зонда с образцом еще не найдено канонического решения. На основе наших исследований мы пришли к выводу, что при низких температурах целесообразно использовать механические системы (типа "пружина-мембрана") или электромагнитные толкатели со сверхпроводящей обмоткой. В вакууме и при атмосферном давлении мы использовали различные варианты пьезодвигателей, управляемых несимметричным импульсом напряжения. Основное требование к узлам сближения — минимальный шаг сближения должен быть в несколько раз меньше, чем диапазон перемещения сканера по оси  $z$ . В этом случае существует простой алгоритм, обеспечивающий "бескасательный" захват туннельного тока. Резонансная частота разработанных узлов туннелирования составляла несколько кГц, температурный дрейф был не хуже, чем несколько ангстрем в минуту. Такие параметры обеспечивают получение атомного пространственного разрешения в обычных лабораторных условиях, если резонансная частота виброзащиты не превышает нескольких герц. Для устранения влияния больших колебаний температуры предложен способ активной компенсации термодрейфа по координате  $z$ , заключающийся во введении дополнительной петли обратной связи с тепловым исполнительным элементом [10]. Говоря об аппаратно-программных средствах [12], хотелось бы отметить, что речь не идет об автоматизации работы физического узла СТМ. Аппаратно-программные средства — это неотъемлемая часть диагностического комплекса. Отсутствие развитых программных средств приводит к тому, что большая часть информации остается, образно выражаясь, на кончике зонда СТМ. В процессе исследований было реализовано несколько вариантов аппаратно-программных средств: в стандартах КАМАК, ВМЕ, в стандарте шины IBM-PC при поддержке ОС MS DOS и Windows.

Проведенные исследования закончились созданием комплекса физических узлов СТМ, функционирующих в вакууме, в газе, в жидкости (в том числе в криогенной) под управлением унифицированных аппаратно-программных средств. Фотографии полученных на них изображений тест-объектов и внешний вид некоторых узлов представлены на рис. 1, 2.

Полученные результаты легли в основу опытно-конструкторских разработок, проводимых в конце 80-х годов в СКБ АП РАН. Разрабатывались опытные образцы сверхвысоковакуумного и низковакуумного СТМ, которые, в связи с начавшейся в это время экономической реформой, не были доведены до серийного производства. Вместе с тем, в ИАП РАН были разработаны и изготовлены одиночные образцы СТМ для ИФТТ РАН

(Черноголовка), ИАПУ ДВО РАН (Владивосток), ФТИНТ (Харьков), МГУ (Москва), Электронстандарт (С. Петербург), ИВМ МО РФ (С. Петербург), Центра молекулярной диагностики и лечения (Москва). Фирмы НТ-МДТ и КПД (Зеленоград) использовали результаты проведенных исследований при выпуске первых партий российских промышленных СЗМ приборов.

### 3. СТМ-ЭКСПЕРИМЕНТ В УСЛОВИЯХ СВЕРХВЫСОКОГО ВАКУУМА

С целью совмещения СТМ с пучковыми методами диагностики поверхности в условиях сверхвысокого вакуума был разработан сверхвысоковакуумный СТМ, совмещенный с многометодовой сверхвысоковакуумной установкой диагностики поверхности ESCALAB-5 [13]. Защита от вибраций осуществлялась с помощью двойной пружинной подвески. Было проведено исследование плоскости кристалла GaAs(110), полученной с помощью скола в сверхвысоком вакууме. После скола поверхность диагностировалась методом дифракции быстрых электронов, и затем образец передавался на пьезодвигатель СТМ, который приближал его к W-зонду. В режиме постоянного туннельного тока было достигнуто атомное пространственное разрешение (рис. 3).

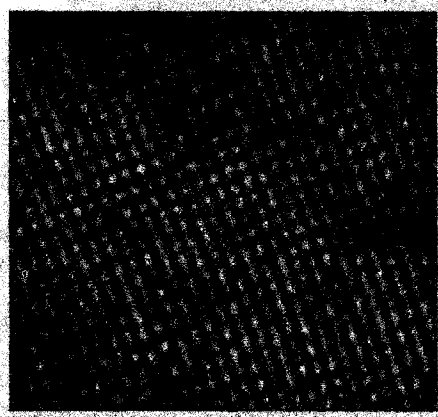


Рис. 3. СТМ-изображение поверхности скола кристалла GaAs(110), площадь сканирования  $5 \times 5 \text{ нм}^2$

Исследовался также моноатомный слой меди, напыленный на поверхность GaAs(110). На картинах дифракции присутствия меди обнаружено не было. Однако, СТМ-метод проявил лучшую чувствительность, и на СТМ-изображениях и картах пространственного распределения локальной работы выхода, с привлечением шумовых СТМ-

изображений [14], были идентифицированы кластеры меди.

Поскольку туннельный ток определяется как свойствами образца, так и свойствами зонда, важно, особенно в условиях сверхвысокого вакуума, иметь возможность определять параметры зонда. Наши исследования показали, что эта задача может быть эффективно решена с помощью совмещения СТМ с методом полевой эмиссионной микроскопии. Мы основывались на работах В.Н. Шредника и Г.Н. Фурсея по исследованию поверхности металлических острий методом полевой эмиссионной микроскопии и по термополево-му формированию поверхности металлов в сильном электрическом поле. Метод полевой эмиссионной микроскопии был адаптирован к условиям СТМ [15].

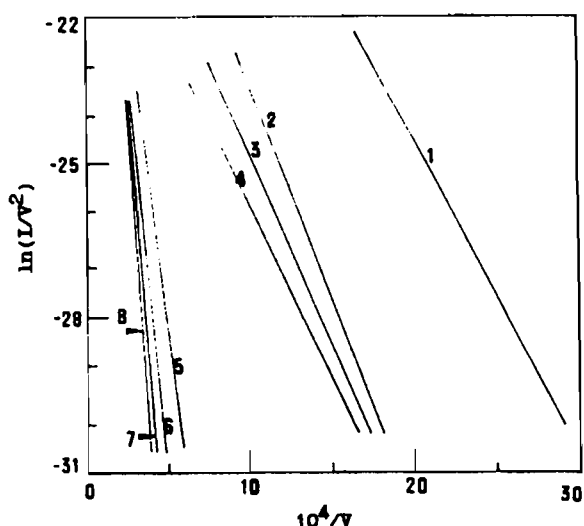


Рис. 4. Зависимости Фаулера-Нордгейма, полученные на разных стадиях термической обработки W-зонда

Кратковременный разогрев кончика острия до предплавления температур осуществлялся путем электронной бомбардировки, температура контролировалась оптическим пирометром. Это позволило оставить холодным микросканер (температура Кюри пьезокерамики ~200 градусов) и исключить его деполаризацию. Анализируя полевые эмиссионные изображения металлического острия и характеристики Фаулера-Нордгейма (рис. 4, 5), мы извлекали информацию о работе выхода и радиусе острия на различных стадиях импульсного прогрева. Кроме того, мы сравнивали экспериментальную зависимость  $I(V)$  с теоретической по МНК и, используя критерий  $\chi^2$ , определяли радиус острия, работу выхода и фактор поля, контролировали их изменения в процессе прогрева.

#### 4. СОВМЕЩЕНИЕ СТМ-РЭМ

В результате совмещения РЭМ-СТМ, достигается высокое пространственное разрешение и возможность проводить прямые измерения вдоль координаты  $z$  (преимущества СТМ) при большом поле сканирования и высокой глубине резкости (преимущества РЭМ) [16, 17]. Для одновременного исследования одного и того же образца методами РЭМ и СТМ миниатюрный узел СТМ размещался непосредственно на гониометре РЭМ.

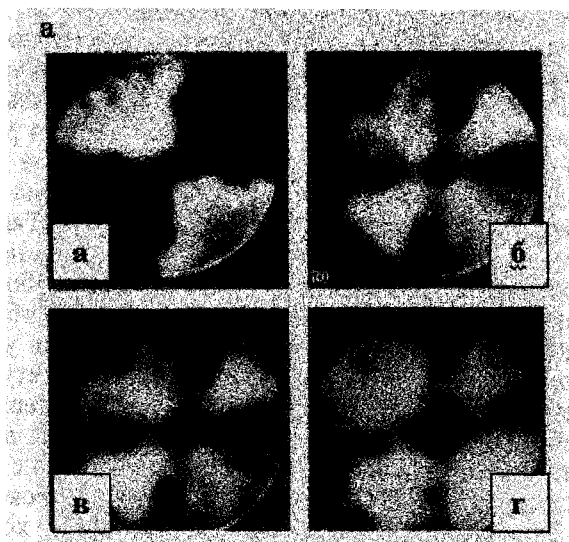


Рис. 5. Полевые эмиссионные изображения W-острия после различных стадий прогрева: а – соответствует прямой 2 на рис. 4, б – соответствует прямой 3, в – соответствует прямой 6, г – соответствует прямой 8

Визуализировались вольфрамовое острие (кстати, используемое обычно в качестве зонда для СТМ) и пленка ниобия, используемая при покрытии сверхпроводящих резонаторов. Удалось визуализировать нанометровые террасы на поверхности W-острия (рис. 6б) и отдельные кристаллы ниобия в пленке (рис. 7б).

#### 5. СТМ-ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

По-видимому, наибольшее количество опубликованных в мире работ связано именно с СТМ при атмосферном давлении, поскольку это исключительно эффективный метод, особенно когда препарирование или вакуумирование образцов (необходимые этапы диагностики нанообъектов с использованием ПЭМ или РЭМ) приводит к их разрушению или заметному искажению.



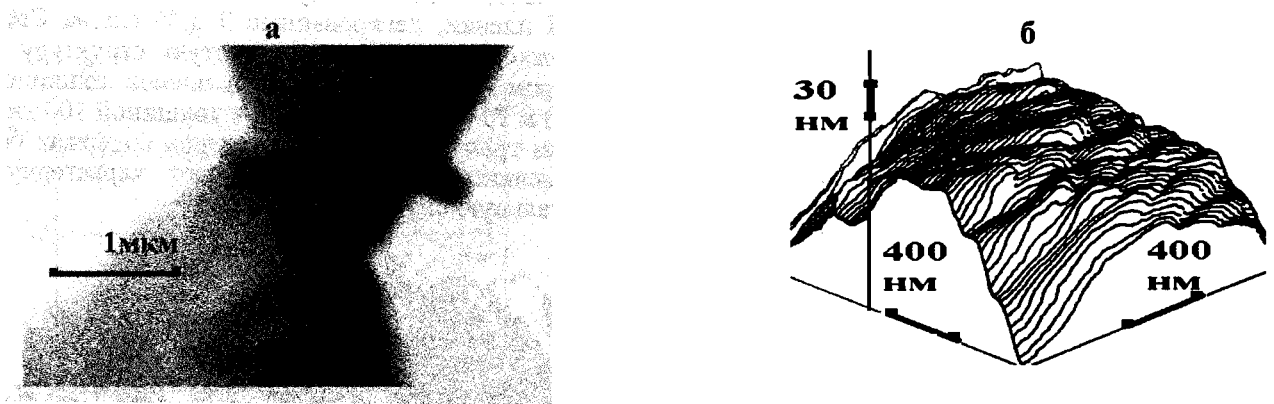


Рис. 6. РЭМ (а) и СТМ (б) изображения W-острия. На РЭМ изображении (а) видны два W-острия: одно – образец, другое – зонд.

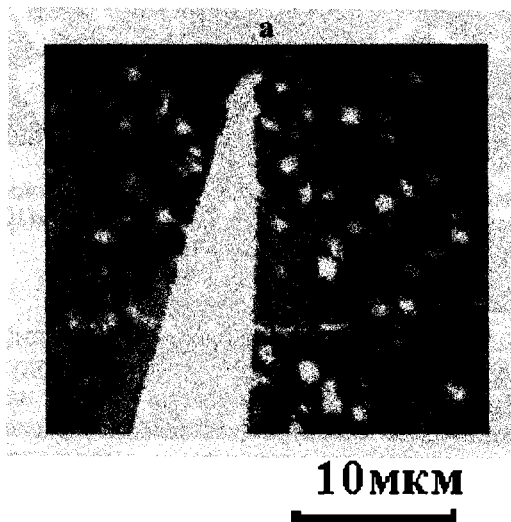


Рис. 7. РЭМ (а) и СТМ (б) изображения Nb пленки. На РЭМ изображении (а) виден зонд. Площадь сканирования на СТМ-изображении  $1 \times 1 \text{ мкм}^2$

При атмосферном давлении нами исследовались ансамбли квантовых точек [18-25], алмазоподобные пленки [26] и пленки Лэнгмюра-Блоджетт (Л-Б), модифицированные молекулами и молекулярными комплексами [29-32].

Полупроводниковые нанокристаллы InAs на поверхности GaAs и Si — основа для создания ансамблей квантовых проволок и квантовых точек. Квантовые точки, являясь системами с квазиуменьшенной размерностью, обладают дискретным энергетическим спектром. Среда, содержащая ансамбли квантовых точек, используется при созда-

нии лазеров нового поколения, обладающих низким пороговым током и хорошей температурной стабильностью. Кроме того, квантовые точки — один из претендентов на элементную базу для квантовых компьютеров. Ансамбли нанокристаллов образуются в процессе самоорганизации тонких полупроводниковых слоев при молекулярно-пучковой эпитаксии. В силу рассогласования параметров решетки, тонкие слои InAs на поверхности GaAs и Si находятся в механически напряженном состоянии и понижают свою энергию, переходя из состояния двумерной пленки в состояние,

содержащее нанокристаллы, заполняющие поверхность с определенной плотностью. Момент такого перехода фиксируется по картинам дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Однако, из картин ДБЭО практически невозможно определить такие параметры, как: размер и форму нанокристаллов, плотность пространственного распределения, упорядочивание в плоскости подложки, величину отклонения параметров от среднего значения. Размер и форма нанокристаллов, а также отклонение размеров от среднего значения необходимы при расчете энергетического спектра квантовых точек, определения энергии пика люминесценции и его ширины. Плотность квантовых точек — важный параметр теории, определяющий минимальный пороговый ток возбуждения излучения в лазерах на квантовых точках. Наконец, знание образующихся наноструктур необходимо для построения адекватной теории процессов самоорганизации. В ИАНП была разработана методика визуализации полупроводниковых наноструктур в слое кремнийорганического масла, позволившая решить проблему окисного слоя, и на ее основе проведены систематические исследования наноструктур, образующихся при самоорганизации InAs и InGaAs на сингулярных и вицинальных поверхностях GaAs и Si в зависимости от режимов эпитаксии. Основные результаты: нанокристаллы имеют форму пирамид, минимальные размеры достигаются при субмонослойной миграционно стимулированной эпитаксии на вицинальных поверхностях GaAs, минимальный размер в основании пирамиды имеет величину  $\sim 15$  нм при высоте  $\sim 5$  нм, максимальная плотность нанокристаллов составляет величину  $2 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , минимальный размер InAs пирамид на кремниевых подложках  $\sim 30$  нм. В верхних слоях многослойных систем наблюдается упорядочивание в ансамбле квантовых точек. Для исключения субъективного фактора при анализе СТМ-изображений использовалось двумерное дискретное преобразование Фурье и применялся алгоритм выделения пространственных частот на фоне шумового сигнала с уровнем достоверности 80% в рамках критерия  $\chi^2$ . На рис. 8 представлено типичное СТМ-изображение ансамбля квантовых точек, полученное в защитном слое кремнийорганического масла.

Целью исследования алмазоподобных пленок была визуализация наноструктуры пленок и измерение локальных электронных характеристик. Это химически инертные гладкие пленки с низким коэффициентом трения, с управляемыми в широком диапазоне электро-физическими свойствами за счет легирования металлами. Они имеют низкий порог электронной эмиссии и привлекают пристальное внимание как материал для холодных катодов, являющихся основой для дисплеев ново-

го поколения. СТМ-визуализация показала, что  $\alpha$ -C:H пленки, легированные 9 ат% Cu на Cr/Si подложке, имеют мелкозернистую структуру с размером гранул 1-10 нм (для пленок толщиной 50 нм) и 10-100 нм (для пленок толщиной 100 нм), причем гранулы больших размеров содержат более мелкие гранулы, т.е. имеют характерную фрактальную структуру.

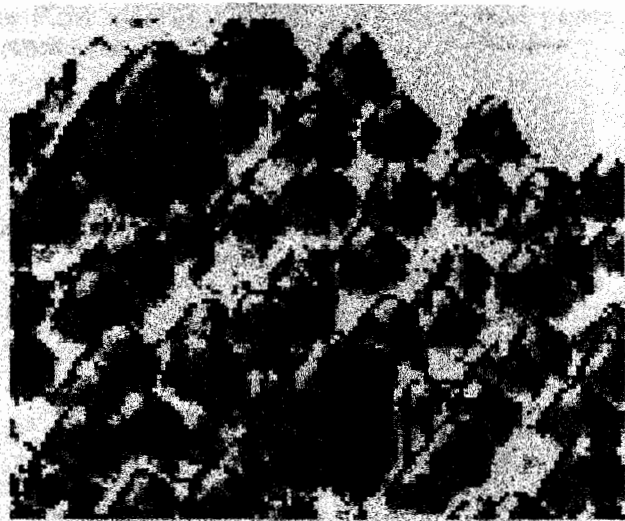


Рис. 8. СТМ-изображение участка поверхности после осаждения 5 слоёв InAs на GaAs(100), площадь сканирования)  $160 \times 160 \text{ нм}^2$

Была измерена локальная работа выхода при замкнутой петле обратной связи и модуляции ширины туннельного зазора на частоте, превышающей частоту среза следящей системы. Работа выхода определялась с использованием выражения Симонса [24], справедливого для случая, когда напряжение смещения превышает высоту потенциального барьера в туннельном контакте. Воспользовавшись условием  $\Delta z/z < \Delta I/I$ , мы измерили работу выхода, которая оказалась равной величине 0,05 МэВ, что согласуется с данными работы [25], в которой другим методом на алмазоподобной пленке, легированной азотом, была измерена также крайне низкая работа выхода (0,03 МэВ). Были измерены также вольт-амперные характеристики при разорванной петле обратной связи. В некоторых точках на поверхности пленки на зависимости  $I(V)$  наблюдались ступеньки и ярко выраженные осцилляции дифференциальной проводимости с периодом  $\sim 300$ -400 мВ (рис. 9). На природе этих осцилляций мы остановимся позже.

Целью наших экспериментов с Л-Б пленками было исследование возможностей СТМ-метода при прямой визуализации молекулярных структур. Л-Б пленки — это двумерные молекулярные слои, применяемые в микроэлектронике.



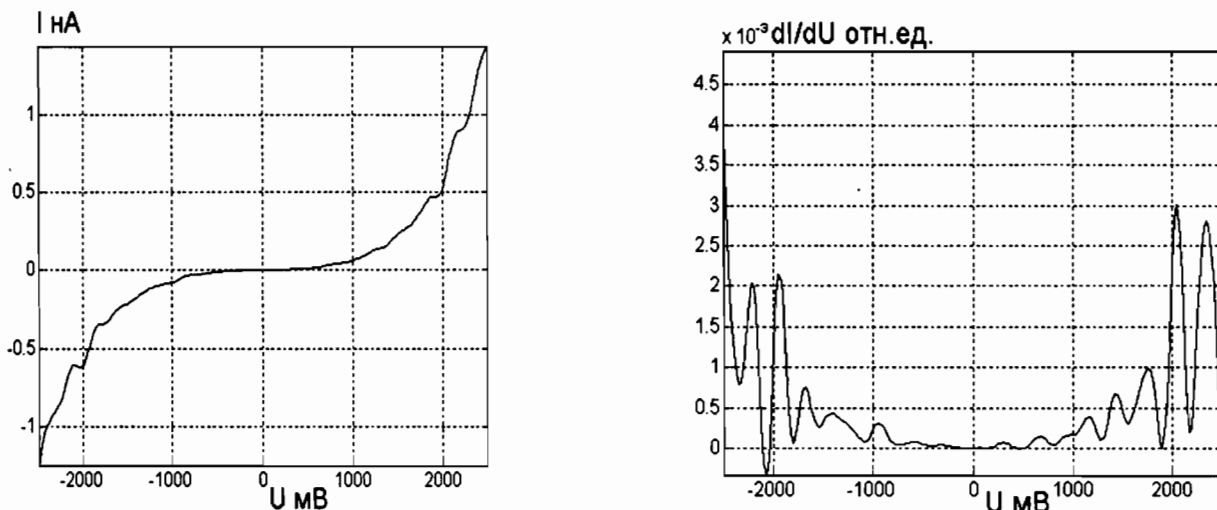


Рис. 9. Зависимость  $I(V)$  и  $dI/dV$  для  $\alpha$ -C:H 9 ат % Cu пленки



Рис. 10. STM изображения монослойных островков ГМО (б – площадь сканирования  $50 \times 50 \text{ nm}^2$ , отмечены области а и в, в которых сделаны изображения а и в; в – площадь сканирования  $2,5 \times 2,5 \text{ nm}^2$ ) на графитовой подложке (а – площадь сканирования  $2,5 \times 2,5 \text{ nm}^2$ )

Кроме того, хорошо закрепляясь на поверхности твердого тела, они являются естественной средой для закрепления молекул и молекулярных комплексов и, поэтому, привлекли наше внимание с точки зрения молекулярной электроники. Эти эксперименты также перспективны с точки зрения изучения механизмов функционирования клеточных мембран (как известно, клеточные стенки состоят из липидных бислоев). STM-визуализация [29] показала, что Л-Б пленки имеют островковую структуру (рис. 10). Высота монослоя составляет 20 нм, бислоя – 40 нм, что согласуется со структурными данными молекулы липида. Когда зонд STM располагался между островками пленки, наблюдалось изображение графитовой подложки с атомным разрешением. При сканировании зондом

над пленкой была визуализирована молекулярная структура, определена плотность молекул в пленке ( $5,7 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ). Прямым способом были получены изображения [30-31] молекул грамицидина-А, встроенных в Л-Б пленки (ионные каналы в клеточной мембране), которые оказались в хорошем согласии с известными из рентгеноструктурных данных модельными представлениями (рис. 11). Была разработана методика STM-визуализации белковых комплексов в естественных липидных мембранах, выделенных из клеток пурпурных бактерий. Удалось визуализировать белковые комплексы, образующие фотосинтетические центры, ответственные за реакции фотосинтеза [32].

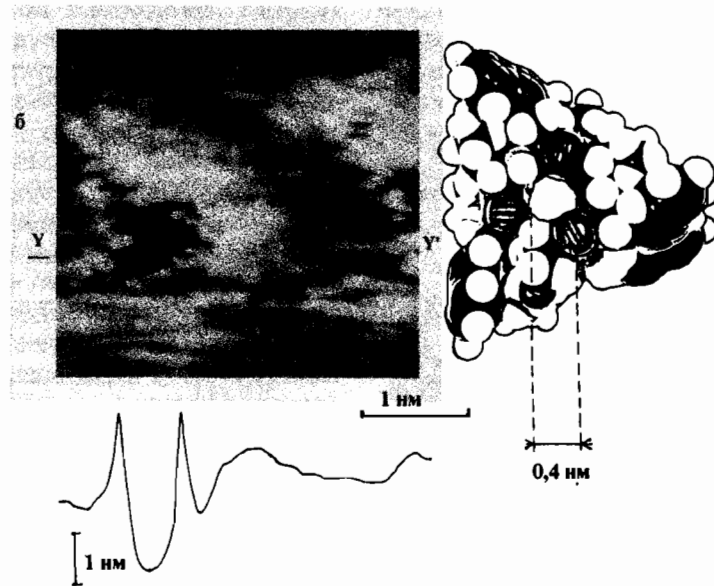


Рис. 11. СТМ изображение молекулы грамицидина-А. Снизу дано поперечное сечение изображения вдоль линии Y-Y'. Справа представлена молекулярная модель грамицидина-А

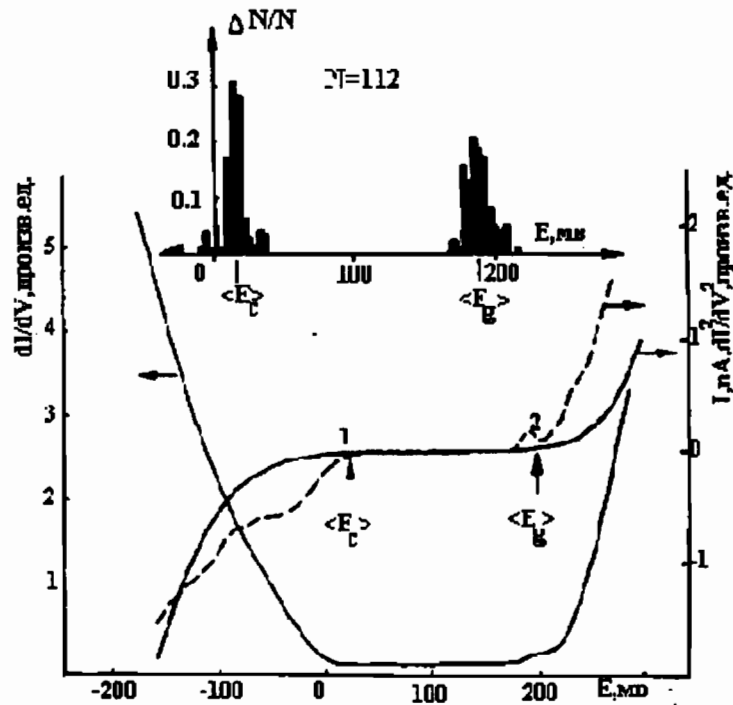


Рис. 12. Зависимости  $I(V)$ ,  $dI/dV$ ,  $d^2I/dV^2$  для образцов PbTe<Pb>, измеренные в СТМ при 4,2 К, и гистограмма распределения изломов на кривых  $d^2I/dV^2$ , измеренных в различных пространственных точках

Полученные изображения согласуются с известными модельными представлениями о фотосинтетической субъединице.

Результаты СТМ-визуализации чистых Л-Б пленок и Л-Б пленок, модифицированных молекулами и молекулярными комплексами, на наш взгляд, указывают на эффективность СЗМ-метода диагностики в области молекулярной электроники и биотехнологии, например, при решении проблемы использования отдельных молекул в качестве логических элементов, или интеграции биокомпонентов с элементами микроэлектроники с целью создания новых сенсоров и элементов оптической памяти.

### 5. СТМ-ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Перед тем как перейти к изложению результатов низкотемпературных измерений с помощью СТМ, следует сформулировать один из основных вопросов, на который мы искали ответ, проводя данные исследования. Этот вопрос, на наш взгляд, имеет достаточно глубокие физические корни и связан с соотношением локальных и интегральных измерений. В какой мере интегральные характеристики, такие как, например, величина энергетической щели в плотности электронных состояний сверхпроводника или положения краев зон в полупроводнике, обусловленные конденсированным состоянием твердого тела как многочастичной системы, отражаются на локальных туннельных спектрах, при измерении которых, вообще говоря, перекрываются волновые функции отдельных атомов зонда и образца? В чем специфика локальных измерений? Насколько сильно локальность измерений искажает интегральные характеристики образца, и как правильно извлечь интегральные данные из локальных спектров?

Методом СТМ при низких температурах мы исследовали узкозонные полупроводники РbТе [33, 34], используемые в детекторах ИК диапазона, и высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП)  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$  [35, 36]. Были выбраны монокристаллы РbТе (100) n-типа, легированные свинцом ( $n=1 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) и легированные индием ( $n=7 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ), поскольку они уже исследовались В.И. Кайдановым и С.Н. Рыковым в планарных туннельных контактах Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-РbТе большой площади [37]. Таким образом, мы имели возможность сравнить интегральные и локальные спектры одних и тех же образцов.

На рис. 12 представлены результаты этих измерений. Путем численного дифференцирования  $dI/dV(V)$  мы определяли вторую производную и строили гистограмму распределения особенностей на туннельных спектрах, из которой опреде-

ляли положения краев зон относительно уровня Ферми. Средние значения положений краев зон и величины запрещенной зоны оказались в полном соответствии с результатами, полученными на планарных контактах большой площади ( $\langle E_g \rangle = 189 \text{ МэВ}$  для образца, легированного свинцом и  $\langle E_g \rangle = 188 \text{ МэВ}$  для образца, легированного индием, при  $E_g = 190 \text{ МэВ}$ , полученном в планарном контакте). На образцах, легированных индием, наблюдался гистерезис в зависимости от направления развертки напряжения смещения. Такой же гистерезис наблюдался и в планарных контактах в образцах, легированных индием, и объяснялся локальной деформацией решетки при изменении зарядового состояния примесного центра. Отметим, что особенности на туннельных спектрах, связанные с краями зон (изменения дифференциальной проводимости), в локальных контактах в несколько раз сильнее соответствующих особенностей в планарных контактах, т.е. чувствительность локальных измерений к краям зон выше, чем интегральных измерений. Таким образом, из локальных спектров (во всяком случае сильно легированных полупроводников) после их усреднения по площади можно извлечь положения краев зон относительно уровня Ферми и величину запрещенной зоны, а наблюдаемый на гистограммах разброс относительно средних значений связан с пространственной неоднородностью состава. Наконец отметим, что в некоторых точках на поверхности образцов, легированных индием, наблюдались осцилляции дифференциальной проводимости контакта, к которым мы еще вернемся.

На рис. 13 представлены результаты исследования высокотемпературных сверхпроводников  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$  в виде керамик, пленок и кристаллов. Мы приступили к исследованию высокотемпературных сверхпроводников более десяти лет назад [35, 36], когда измерение величины энергетической щели и, вообще, плотности электронных состояний имело принципиальное значение, поскольку эта информация была необходима для понимания механизма ВТСП (эти данные представляют интерес и в настоящее время, поскольку окончательно мнения по поводу механизма ВТСП пока не существует). И. Гивером более 30 лет назад было показано, что туннельная спектроскопия с использованием планарных контактов — это исключительно эффективный метод измерения величины энергетической щели и исследования плотности электронных состояний сверхпроводников. Основной целью наших исследований было измерение с помощью СТМ пространственного распределения энергетической щели на поверхности ВТСП в виде керамик, пленок и кристаллов, а также получение любой другой информации о плотности

электронных состояний и микроструктуре поверхности.

Были обнаружены нанометровые террасы на поверхности кристаллов, измерен размер зерен в пленках (знание размера зерен и структуры границ зерен необходимо, например, при анализе пиннинга вихрей, определяющего величину критического тока в сверхпроводниках). В различных произвольных точках на поверхности образцов измерялись зависимости  $I(V)$  и  $dI/dV$ . На зависимостях  $dI/dV$  наблюдались ярко выраженные "щелевые" особенности (рис. 13). Были построены гистограммы распределения особенностей по напряжению смещения, которые показали, что энергетическая щель в плотности электронных состояний ВТСП различается в разных точках на поверхности образцов. Для керамических образцов величина энергетической щели лежит в диапазоне 1-120 мЭВ, для кристаллов и пленок — в диапазоне 25-50 мЭВ.

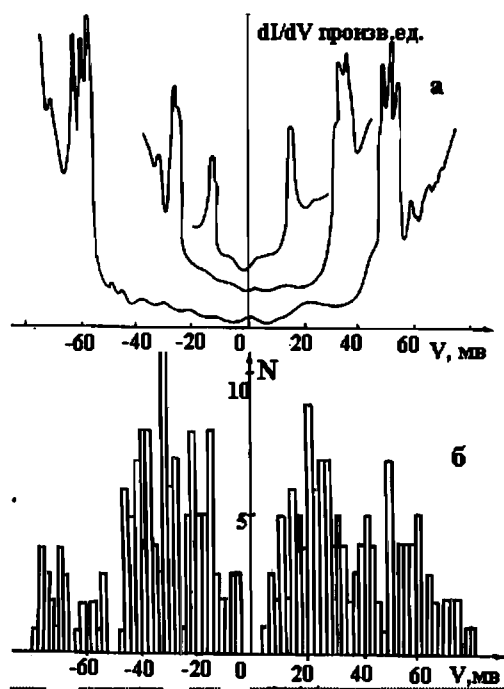


Рис. 13. Туннельные спектры  $dI/dV(V)$ , измеренные в разных точках на поверхности ВТСП при  $T=4,2$  К – (а); гистограмма распределения пиков на зависимостях  $dI/dV(V)$  – (б)

Усреднение, проведенное по большому числу локальных измерений, дает для энергетической щели величину 40-50 мЭВ. Наблюдаемый разброс величины энергетической щели мы связываем с неоднородностью образцов и с возможным падением напряжения на непроводящих вкраплениях

или на цепочке из нескольких туннельных контактов, возникающих между отдельными зернами, разделенными диэлектрическими прослойками. В некоторых точках на поверхности образцов опять наблюдалась отчетливая осцилляционная структура на зависимостях  $dI/dV$  с различным периодом в разных точках (20-100 мВ).

## 6. ОСЦИЛЛЯЦИИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ЛОКАЛЬНЫХ ТУННЕЛЬНЫХ КОНТАКТОВ

Остановимся отдельно на осцилляциях дифференциальной проводимости локальных туннельных контактов (рис. 14). В 1988г. мы сообщили о наблюдении осцилляции дифференциальной проводимости при температуре жидкого гелия в локальных контактах с высокотемпературными сверхпроводниками [38-40]. Подобные осцилляции наблюдались нами также в контактах с полупроводниковыми образцами  $PbTe<In>$ , нормальными металлами и с пленками Лэнгмюра-Блоджетт [34]. При комнатной температуре осцилляции дифференциальной проводимости наблюдались в контактах с алмазоподобными пленками, легированными медью [26]. Вообще говоря, причиной осцилляций могут быть размерные эффекты в наноструктурах, приводящие к появлению дискретных уровней или осциллирующих особенностей в плотности электронных состояний. Другим объяснением может быть эффект "одноэлектронного" туннелирования [41], предложенный впервые К.К. Лихаревым и Д.В. Авериным [42], заключающийся в зарядке некоторой локальной области между берегами туннельного контакта одним, двумя и т. д. электронами и связанной с этим кулоновской блокадой, снимаемой при определенных напряжениях смещения. Если в первом случае для объяснения осцилляций на кривой  $dI/dV$  необходимо привлекать различные соображения о природе образца, то во втором случае требуется единственное условие: область локализации заряда должна быть достаточно малой, с тем чтобы связанная с ней емкостная энергия превышала тепловое размытие пропорциональное  $kT$ . При комнатной температуре эта область должна иметь размеры, соизмеримые с атомными, а при гелиевых температурах ее размеры могут насчитывать несколько нанометров. Поскольку осцилляции дифференциальной проводимости наблюдаются на образцах различной природы, мы делаем вывод в пользу "одноэлектронного" туннелирования, имеющего универсальный характер. С одной стороны, "одноэлектронные" эффекты необходимо учитывать при интерпретации локальных туннельных спектров, особенно измеренных при низких температурах, а, с другой стороны, они могут быть использованы при создании логических элементов нанoeлектроники с применением материалов различной природы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время разработанный в ИАНП РАН комплекс СЗМ приборов и методов функционирует в режиме коллективного пользования в Отделении сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии Санкт-Петербургского Объединенного Исследовательского Центра. В Институте разрабатываются СЗМ приборы нового поколения, проводятся фундаментальные и прикладные исследования по Программам "Физика твердотельных наноструктур", "Перспективные технологии и устройства микро- и нанoeлектроники" Мин. Науки и технологий Р.Ф., инициативным проектам РФФИ и INTAS. На базе лаборатории читается курс лекций и проводятся практические занятия

в рамках ФЦП "Интеграция науки и высшей школы" со студентами и аспирантами С.-Пб ГУ и Института точной механики и оптики.

Сейчас СЗМ метод включает в себя десятки приборных и методических разновидностей. Мы уверены, что СЗМ станет одним из основных инструментов науки и технологии XXI века. Вместе с тем, аналитические возможности СЗМ еще не раскрыты в полном объеме, и работы в этом направлении продолжаются. Например, весьма заманчивым и перспективным представляется нам исследование и использование эффекта экзоэмиссии из наноконтакта в режиме сканирующей силовой микроскопии и изучение аналитических возможностей наноконтакта с жидкостью.

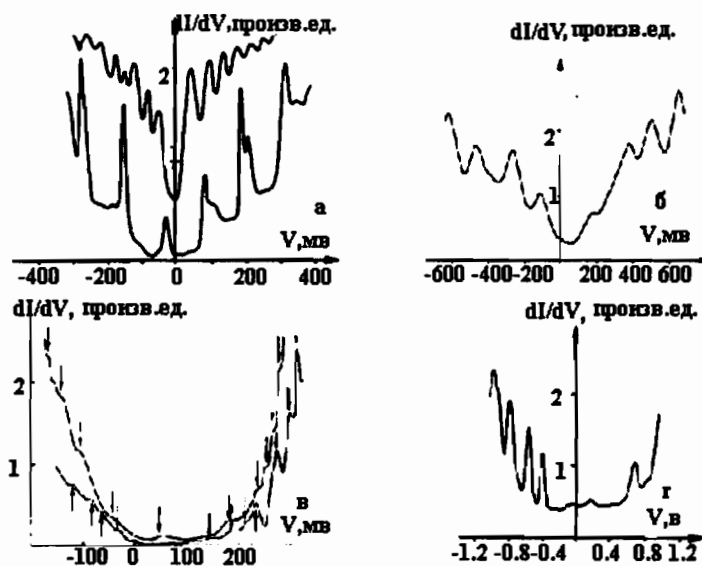


Рис. 14. Осцилляции на зависимостях  $dI/dV$ , измеренных в СТМ при 4,2 К для различных образцов. а – ВТСП, б – нормальный металл, в – полупроводник  $PbTe<In>$ , г – Л-Б пленка

## ЛИТЕРАТУРА

1. Young R., // Phys. Today. 1971. V. 24. P.42.
2. Binnig G., Rohrer H. // Rev. Mod. Phys. 1987. V. 59, № 3. P.615.
3. Виноградова С.А., Голубок А.О., Давыдов Д.Н. // Научное приборостроение. 1988. Выпуск "Автоматизация научных исследований". С.3-11.
4. Туннельные явления в твердых телах / Ред. Бурштейн Э., Лундквист С. 1973. М. Мир.
5. Голубок А.О., Давыдов Д.Н., Тимофеев В.А., Туписев С.Я. // Научное приборостроение. 1989. Выпуск "Электронно-ионная оптика". С.72-76.
6. Голубок А.О., Тарасов Н.А., Туписев С.Я. и др. Отчет о научно-исследовательской работе 1988. 150-НИР-И, № 01860134855 (госрегистрации), № 02880076244 (инвентарный).
7. Tzipishev S.Ya. and Golubok A.O. Nanostep movement and measurement // Tribology International. 1996. V. 29 (5). P.373-376.
8. Голубок А.О., Сапожников И.Д., Соловьев А.М., Туписев С.Я. // Микроэлектроника. 1997. Т. 26, вып. 4. С.291-296.
9. Голубок А.О. Диссертация на соискание ученой степени д.ф.-м.н. С.-Петербург. 1999г.

10. *Войтенко С.М., Куняев В.В., Сапожников И.Д., Голубок А.О.* // Всероссийское совещание "Зондовая микроскопия-98" (Нижний Новгород, 2-5 марта, 1998): Материалы совещания. С.192-195.
11. *Голубок А.О., Давыдов Д.Н., Нахабцев Д.В.* // Научное приборостроение. 1989. Выпуск "Электронно-ионная оптика". С.77-84.
12. *Булаенко Е.В., Курочкин Д.В., Манойлов В.В. и др.* // 1-я Международная Конференция "Цифровая обработка сигналов и ее применения" (Москва, 30 июня-3 июля 1998 г.): Труды конференции. С.IV-222 – IV-225
13. *Голубок А.О., Тимофеев В.А., Аристов В.Ю., Гелахова С.Г.* // Научное приборостроение. 1992. Т. 2, № 1. С.74-84.
14. *Голубок А.О., Тарасов Н.А.* // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16, вып.11. С.41-45.
15. *Golubok A.O., Masalov S.A. and Tarasov N.A.* Thermofield tip formation in UHV/STM combined with field-emission microscope // *Ultramicroscopy*. 1992. 42-44. P.1574-1579.
16. *Golubok A.O. and Timofeev V.A.* // *Ultramicroscopy*. 1992. 42-44. P.1558-1563.
17. *Голубок А.О., Туписев С.Я., Фельштын М.Л. и др.* Отчет о научно-исследовательской работе. 1997. № 01.9.70 000023 (госрегистрации), № 029.80 000109 (инвентарный).
18. *Guryanov G.M., Cirlin G.E., Petrov V.N. et al.* // *Surface Science*. 1995. V. 331-333. P.414-418.
19. *Cirlin G.E., Guryanov G.M., Golubok A.O. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 67. P.97-99.
20. *Guryanov G.M., Cirlin G.E., Petrov V.N. et al.* // *Surface Science*. 1996. V. 352-354, P.651-655.
21. *Guryanov G.M., Cirlin G.E., Golubok A.O. et al.* // *Surface Science*. 1996. V. 352-354. P.646-650.
22. *Цырлин Г.Э., Петров В.Н., Дубровский В.Г. и др.* // ФТП. 1997. Т. 31, вып. 8. С.902-907.
23. *Cirlin G.E., Petrov V.N., Golubok A.O. et al.* // *Surface Science*. 1997. V. 377-379. P.895-898.
24. *Цырлин Г.Э., Петров В.Н., Масалов С.А. и др.* // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23, вып. 22. С.80-84.
25. *Цырлин Г.Э., Петров В.Н., Дубровский В.Г. и др.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24, вып. 8. С.10-15.
26. *Иванов-Омский В.И., Голубок А.О., Ястребов С.Г. и др.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24, № 20.
27. *Simmons J.G.* // *J. Appl. Phys.* 1963. V. 34. P.2581.
28. *Gehan A.J., Amaratunga, Silva S.R.P.* // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 68, N 18. P.2529.
29. *Виноградова С.А., Голубок А.О., Коломыткин О.В. и др.* // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17, вып. 3. С.85-88.
30. *Виноградова С.А., Голубок А.О., Коломыткин О.В., Туписев С.Я.* // Письма в ЖЭТФ, 1990. Т. 51, вып. 10. С.513-515.
31. *Kolomytkin O.V., Golubok A.O., Davydov D.N. et al.* // *Biophysical Journal*. 1991. V. 59 (4). P.889-893.
32. *Golubok A.O., Vinogradova S.A., Tapissev S.Ya. et al.* // *Ultramicroscopy*. 1992. 42-44, P.1228-1235.
33. *Голубок А.О., Давыдов Д.Н., Мусихина Е.П. и др.* // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17, вып. 2. С.36-40.
34. *Davydov D.N., Golubok A.O. and Rykov S.A.* // *Ultramicroscopy*. 1992. 42-44. P.878-883.
35. *Голубок А.О., Давыдов Д.Н., Нахабцев Д.В. и др.* // XXV Всесоюзное совещание по физике низких температур (Ленинград, 25-27 октября, 1988):Тезисы докладов. С.135-136.
36. *Петров М.П., Красинькова М.В., Березкин В.И. и др.* // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14, № 10. С.942-946.
37. *Кайданов В.И., Рыков С.А., Рыкова М.А., Сюрис О.В.* // ФТП. 1990. Т. 24, В. 1. С.144-151.
38. *Голубок А.О., Давыдов Д.Н., Туписев С.Я.* // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14, № 24. С.2233-2236.
39. *Голубок А.О., Давыдов Д.Н., Кондратьев В.А., Туписев С.Я.* // XXV Всесоюзное совещание по физике низких температур (Ленинград, 25-27 октября, 1988):Тезисы докладов. С.149-150.
40. *Golubok A.O., Davydov D.N., Tapissev S.Ya.* // *Single Electron Fourth International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy (Ibaraki, Japan, July 9-14, 1989): Final Program and Abstract Booklet.* P.74.
41. *Солдатов Е.С., Ханин В.В., Трифонов А.С. и др.* // УФН. 1998. Т. 168, N2. С.217.
42. *Лихарев К.К., Аверин Д.В.* // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С.733.



## **SCANNING TUNNELING MICROSCOPY AND SPECTROSCOPY AT IAI RAS**

**A.O. Golubok**

*Institute for Analytical Instrumentation RAS, St.Petersburg*

The basic principles of scanning probe microscopy are outlined in the paper, and a retrospective overview of research in the field of scanning tunneling microscopy and spectroscopy carried on at IAI RAS is given.