

УДК 537.533.35 + 543.42

© А. О. Голубок

ЛАБОРАТОРИЯ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ И СПЕКТРОСКОПИИ В ИАНП РАН

В статье кратко изложена история развития исследований и разработок в области сканирующей зондовой микроскопии в Институте аналитического приборостроения РАН. Охарактеризовано положение на сегодняшний день в этой области. Прослежены различные направления и тенденции развития зондовой микроскопии.

ВВЕДЕНИЕ

В основе сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) и спектроскопии лежит взаимодействие между поверхностью и твердотельным нанозондом, приближенным к объекту исследования на некоторое малое расстояние λ , где λ — характерная длина затухания взаимодействия "зонд—объект". Для получения изображения поверхности объекта, а также пространственного распределения его физико-химических свойств 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 СЗМ определяется характерным размером наноконтакта между зондом и образцом и может достигать атомных масштабов. Образно выражаясь, можно сказать, что если в оптическом или электронном микроскопах образец осматривается, то в СЗМ — ощупывается и обстукивается (рис. 1). Природа взаимодействия между нанозондом и объектом весьма разнообразна, что и определяет разнообразие типов СЗМ или измерительных мод. В сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) детектируется туннельный ток, протекающий между нанозондом и объектом исследования. В сканирующей силовой микроскопии (ССМ) детектируется локальная сила, причиной которой могут быть ван-дер-ваальсовское, электростатическое, магнитное взаимодействия, трение и т. п. Работа оптических микроскопов ближнего поля (ОМБП) основана на использовании видимого электромагнитного излучения, существующего в области ближнего поля около малого отверстия с диаметром, меньшим длины волны света, интенсивность которого экспоненциально затухает на расстоянии порядка длины волны света. Существуют также емкостные (детектируется локальная емкость), акустические (детектируются звуковые колебания), электрохимические (детектируются токи ло-

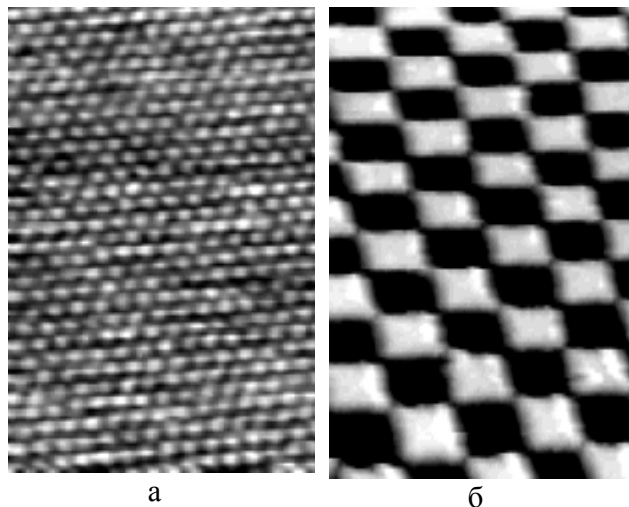


Рис. 1. СТМ-изображения тест-объектов, используемые при калибровке микросканеров: а — изображение поверхности графита с атомным разрешением; б — изображение двумерной дифракционной решетки с периодом 0.47 мкм

кальных электрохимических реакций) и другие типы СЗМ.

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].

Исследования в области СТМ в ИАНП РАН начались с экспериментов по неупругой электронной туннельной спектроскопии в планарных М—Д—М контактах [3]. В 1986 г. мы переключились на работы в области СТМ. В 1987 г. в институте

был организован сектор сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии, преобразованный затем в лабораторию СТМ, которая стала одной из первых лабораторий, занимающихся этой проблемой в России.

Мы начали наши исследования около 15 лет назад, считая, что именно СЗМ-метод может стать в перспективе одним из основных экспериментальных методов в области физики и технологии наномасштабов. Целью проводимых в лаборатории работ было развитие инструментальных и методических аспектов сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии для визуализации, диагностики и модификации поверхности в вакууме, газе и жидкости (в том числе криогенной). 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, т. к. приборно-методическая база СТМ в стране в то время полностью отсутствовала. Для того чтобы представить 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, вся конструкция 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 оказалась "царь-установкой", которая никогда не работала, так же как никогда не стреляла царь-пушка и никогда не звонил царь-колокол.

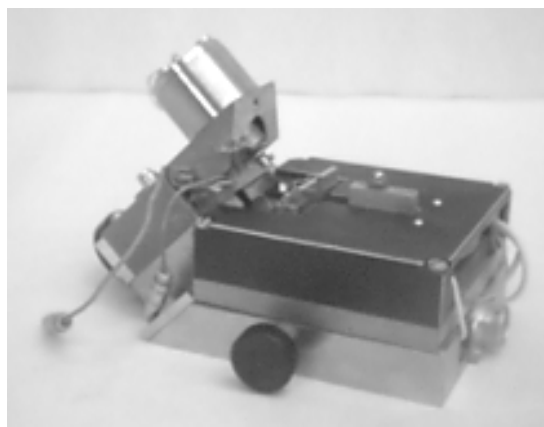
ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ ПРИНЦИПЫ СЗМ, АППАРАТНО-ПРОГРАММНЫЕ СРЕДСТВА

В ИАНП РАН был проведен цикл исследований, направленных на разработку и оптимизацию физических узлов СЗМ, аппаратно-программных средств и методик, разработку общего алгоритма СЗМ-эксперимента [4–8]. Были сформулированы приборно-методические принципы построения СЗМ, проведены теоретические оценки основных параметров, разработаны методики калибровки и линеаризации микросканера, измерения резонансной частоты узла с наноконтактом, определе-

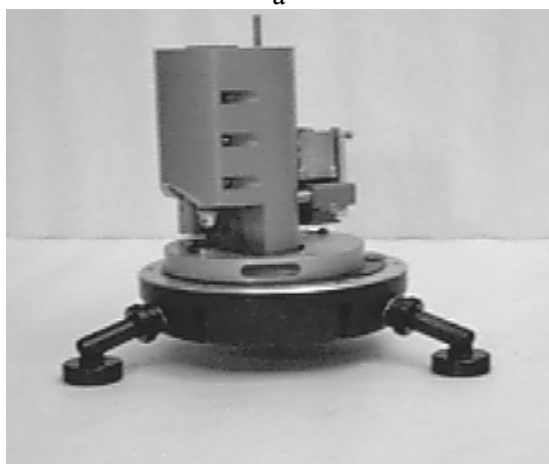
ния величины температурных дрейфов. На основании проведенных исследований выбран оптимальный узел микросканирования; разработаны узлы сближения зонда и образца, функционирующие в различных средах; пьезорезонансный датчик силового взаимодействия; системы виброзащиты; программно-аппаратные средства; методики и общий алгоритм СЗМ-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. 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 шаговые двигатели или различные варианты пьезодвижителей. 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 взаимодействия между зондом и образцом. Резонансная частота разработанных узлов составляла несколько килогерц, 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 нами предложен способ активной компенсации термодрейфа по координате z , заключающийся в введении дополнительной петли обратной связи с тепловым исполнительным элементом [9]. Говоря об аппаратно-программных средствах [10, 11], хотелось бы отметить, что речь не идет об автоматизации работы физического узла СЗМ. 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 СЗМ. В процессе исследований было реализовано несколько вариантов аппаратно-программных средств: в стандартах КАМАК, ВМЕ, в стандарте шины ISA, на основе контроллера высокопроизводительного обмена данными по интерфейсу USB, при поддержке ОС MS DOS и Windows.



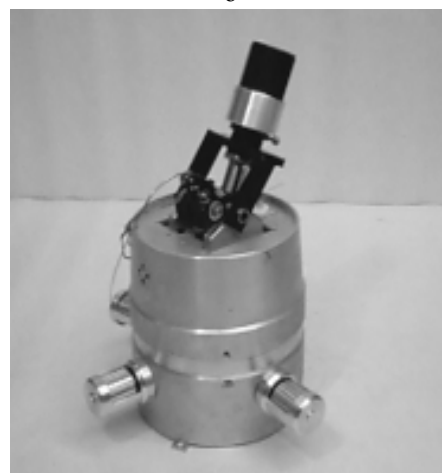
а



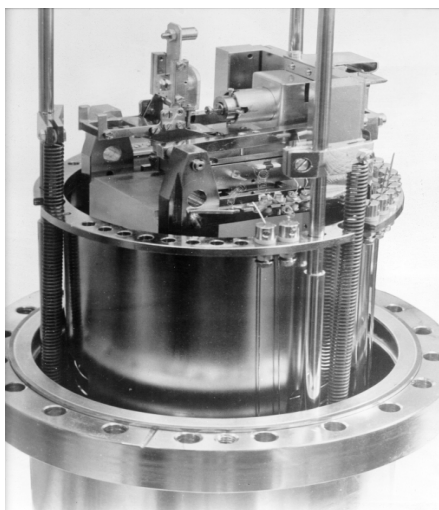
б



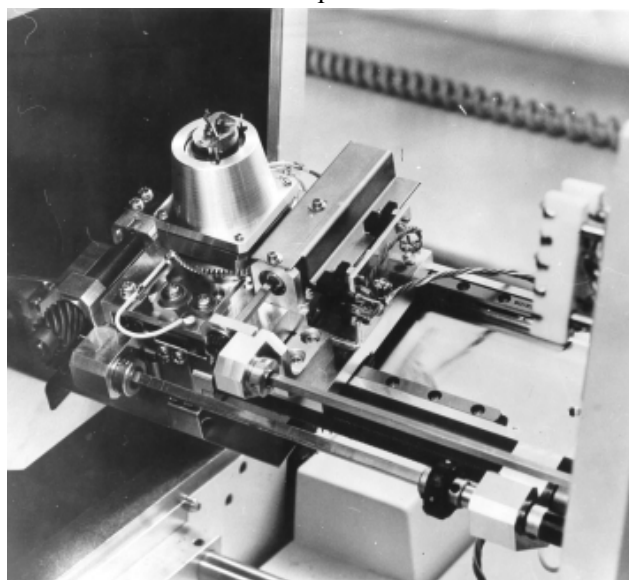
в



г



д



е

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

Проведенные исследования закончились созданием комплекса физических узлов СЗМ, функционирующих в вакууме, в газе, в жидкости (в том числе в криогенной) под управлением унифицированных аппаратно-программных средств. Фотографии некоторых узлов представлены на рис. 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 СЗМ, которые в связи с начавшейся в это время экономической реформой не были доведены до серийного производства. Вместе с тем в ИАНП РАН были разработаны и изготовлены опытные образцы СЗМ 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). Результаты наших исследований были использованы при выпуске первых партий российских промышленных СЗМ-приборов в ЗАО "НТ-МДТ" (Зеленоград).

СЗМ-ЭКСПЕРИМЕНТ В УСЛОВИЯХ СВЕРХВЫСОКОГО ВАКУУМА В ГАЗЕ И ЖИДКОСТИ ПРИ КОМНАТНЫХ И КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ [8]

СЗМ в сверхвысоком вакууме

С целью совмещения СЗМ с пучковыми методами диагностики поверхности в условиях сверхвысокого вакуума был разработан сверхвысоковакуумный СЗМ, совмещенный с многометодовой сверхвысоковакуумной установкой диагностики поверхности ESCALAB-5 [12]. Защита от вибраций осуществлялась с помощью двойной пружинной подвески. Было проведено исследование плоскости кристалла GaAs (100), полученной с помощью скола в сверхвысоком вакууме. После скола поверхность диагностировалась методом дифракции быстрых электронов, и затем образец передавался на пьезодвижитель СЗМ, который приближал его к W-зонду. В режиме постоянного туннельного тока было достигнуто атомное пространственное разрешение (рис. 3). Исследовался также моноатомный слой меди, напыленный на поверхность GaAs (100). На картинах электронной дифракции присутствия меди обнаружено не было. В то же время СЗМ-метод проявил лучшую чувствительность, и на СЗМ-изображениях и картах пространственного распределения локальной работы выхода с привлечением шумовых СЗМ-изображений [13] были идентифицированы кластеры меди.

Поскольку туннельный ток определяется как свойствами образца, так и свойствами зонда, важ-

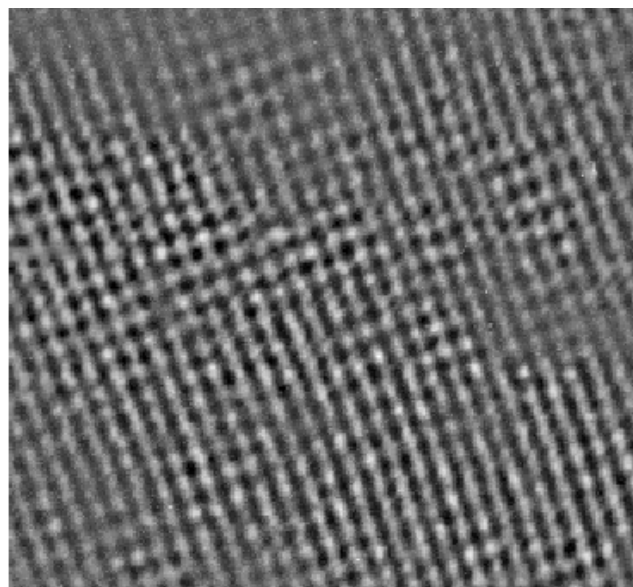


Рис. 3. СЗМ-изображение поверхности скола кристалла GaAs (110), площадь сканирования 5×5 нм

но, особенно в условиях сверхвысокого вакуума, иметь возможность определять параметры зонда. Наши исследования показали, что эта задача может быть эффективно решена с помощью совмещения СЗМ 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 в сильном электрическом поле. Метод полевой эмиссионной микроскопии был адаптирован к условиям СЗМ [14].

Кратковременный локальный разогрев кончика острия до предплавильных температур осуществлялся путем электронной бомбардировки. Это позволило оставить холодным микросканер (температура Кюри пьезокерамики ~ 200 °C) и исключить его деполяризацию.

Из полевых эмиссионных изображений металлического острия и характеристик Фаулера—Нордгейма (рис. 4, 5) извлекалась информация о работе выхода и радиусе острия на различных стадиях импульсного прогрева. Кроме того, сравнивая экспериментальную зависимость $I(V)$ с теоретической по МНК и используя критерий χ^2 , можно определить радиус острия, работу выхода и фактор поля, контролировать их изменения в процессе прогрева.

Совмещение СЗМ—РЭМ

В результате совмещения растрового электронного микроскопа (РЭМ) и СЗМ достигается высокое

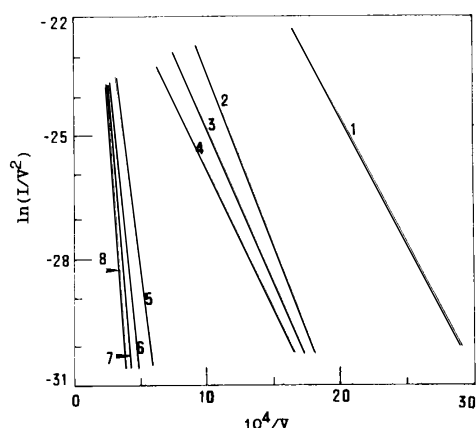


Рис. 4. Зависимости Фаулера—Нордгейма, полученные на разных стадиях термической обработки W-зонда

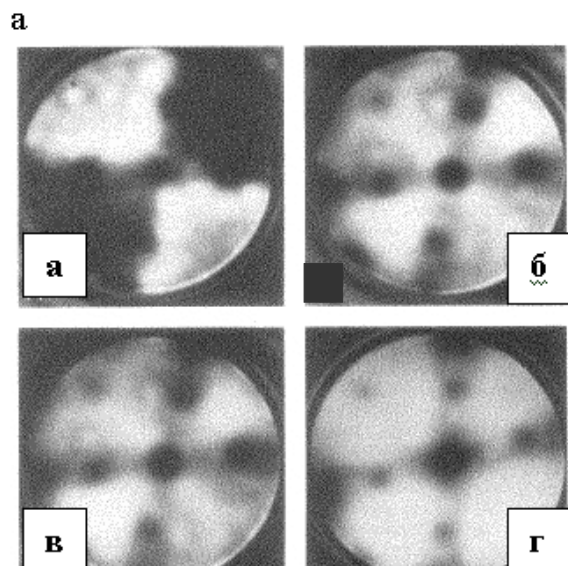


Рис. 5. Полевые эмиссионные изображения поверхности W-острия после различных стадий прогрева: а — соответствует прямой 2 на рис. 4, б — соответствует прямой 3, в — соответствует прямой 6, г — соответствует прямой 8

пространственное разрешение и возможность проводить прямые измерения вдоль координаты z (преимущества СЗМ) при большом поле сканирования и высокой глубине резкости (преимущества РЭМ) [15, 16].

Для одновременного исследования одного и того же образца методами РЭМ и СЗМ миниатюрный узел СТМ размещался непосредственно на гониометре РЭМ. В лаборатории была также

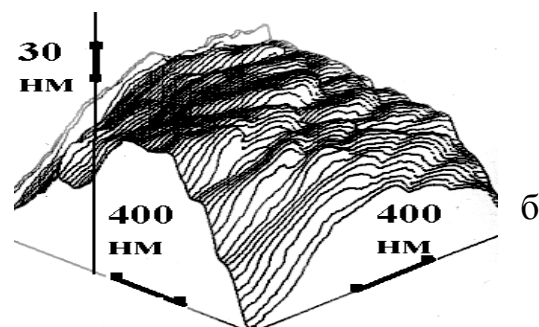
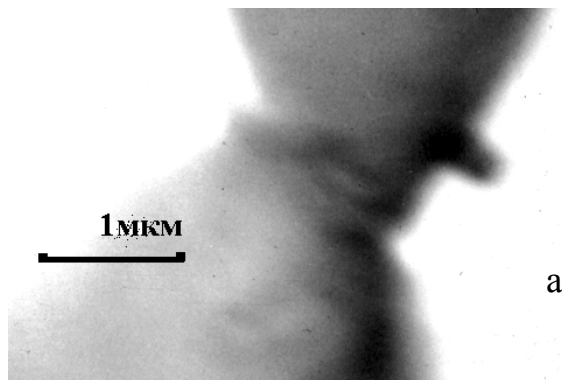


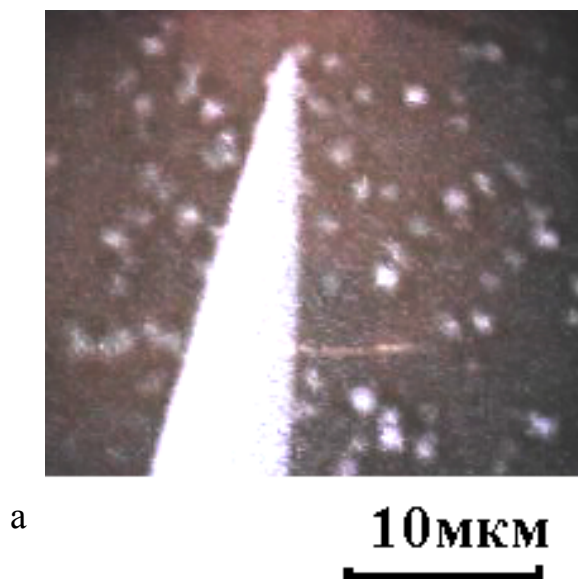
Рис. 6. РЭМ- (а) и СТМ-изображения (б) W-острия; на РЭМ изображении (а) видны два W-острия: одно — образец, другое — зонд

разработана автономная СЗМ-приставка к РЭМ Philips XL-30 и проведены ее испытания в Philips Research Laboratory. Примеры одновременной визуализации образцов методом РЭМ и СЗМ представлены на рис. 6, 7.

СЗМ при атмосферном давлении и в жидкости

По-видимому, наибольшее количество опубликованных работ связано именно с использованием СЗМ при атмосферном давлении, поскольку это исключительно эффективный метод, особенно когда препарирование или вакуумирование образцов (необходимые этапы диагностики нанообъектов в случае ПЭМ или РЭМ) приводит к их разрушению или заметному искажению. Нами исследовались ансамбли квантовых точек [17–24], алмазоподобные пленки [25] и пленки Лэнгмюра—Блоджетт, модифицированные молекулами и молекулярными комплексами [26–29].

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



б

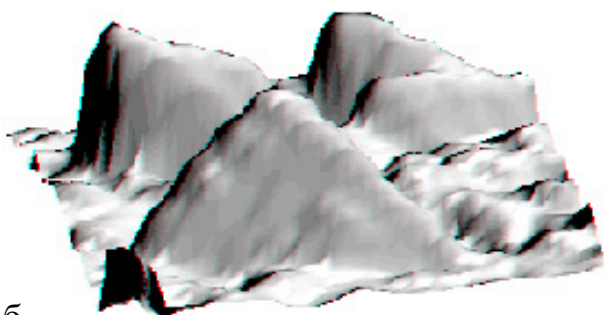


Рис. 7. РЭМ- (а) и СЗМ-изображения (б) пленки Nb; на РЭМ-изображении (а) виден зонд

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 трехмерные нанокристаллы, заполняющие поверхность с определенной плотностью. Момент такого перехода фиксируется по картинам дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Однако из картин ДБЭО практически

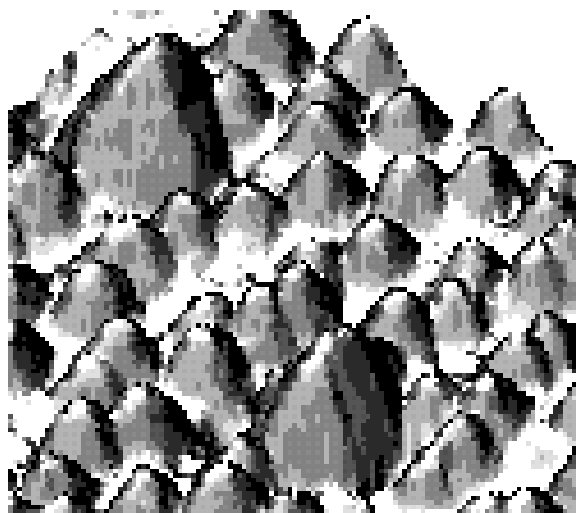


Рис. 8. СТМ-изображение участка поверхности после осаждения 5 слоев InAs на GaAs (100); площадь сканирования) $160 \times 160 \text{ нм}^2$

невозможно определить такие параметры, как размер и форма нанокристаллов, плотность пространственного распределения, упорядочивание в плоскости подложки, величина отклонения параметров от среднего значения. Размер и форма нанокристаллов, а также отклонение размеров от среднего значения необходимы при расчете энергетического спектра квантовых точек, для 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 жидком слое кремнийорганического масла, позволившая решить проблему окисного слоя. На основе этой методики 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 $\sim 15 \text{ нм}$ при высоте $\sim 5 \text{ нм}$, максимальная плотность нанокристаллов составляет величину $2 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, минимальный размер InAs-пирамид на кремниевых подложках $\sim 30 \text{ нм}$. В верхних слоях многослойных систем наблюдается упорядочивание в ансамбле кванто-

вых 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 χ^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 электрофизическими свойствами за счет легирования металлами. Они имеют низкий порог электронной эмиссии и привлекают пристальное внимание как материал для холодных катодов, являющихся основой для дисплеев нового поколения. СТМ-визуализация показала, что α -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. 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 Симмонса [30], справедливого для случая, когда напряжение смещения превышает высоту потенциального барьера в туннельном контакте. Работа выхода оказалась равной величине 0.05 эВ, что согласуется с данными работы [31], в которой другим методом на алмазоподобной пленке, легированной азотом, была также получена крайне низкая работа выхода (0.03 эВ). 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 на дифференциальной проводимости с периодом ~ 300 –400 мВ (рис. 9). На природе этих осцилляций мы остановимся позже.

На рис. 10–11 представлены результаты СТМ-визуализации пленок Лэнгмюра—Блоджетт (Л-Б пленок), чистых [26] и модифицированных молекулами и молекулярными комплексами [27–29]. Л-Б пленки — это двумерные молекулярные слои, применяемые в микроэлектронике. Кроме того, хорошо закрепляясь на поверхности твердого тела, они являются естественной средой для закрепления молекул и молекулярных комплексов и поэтому привлекли наше внимание в связи с идеями молекулярной электроники. Эти эксперименты также перспективны с точки зрения изучения механизмов

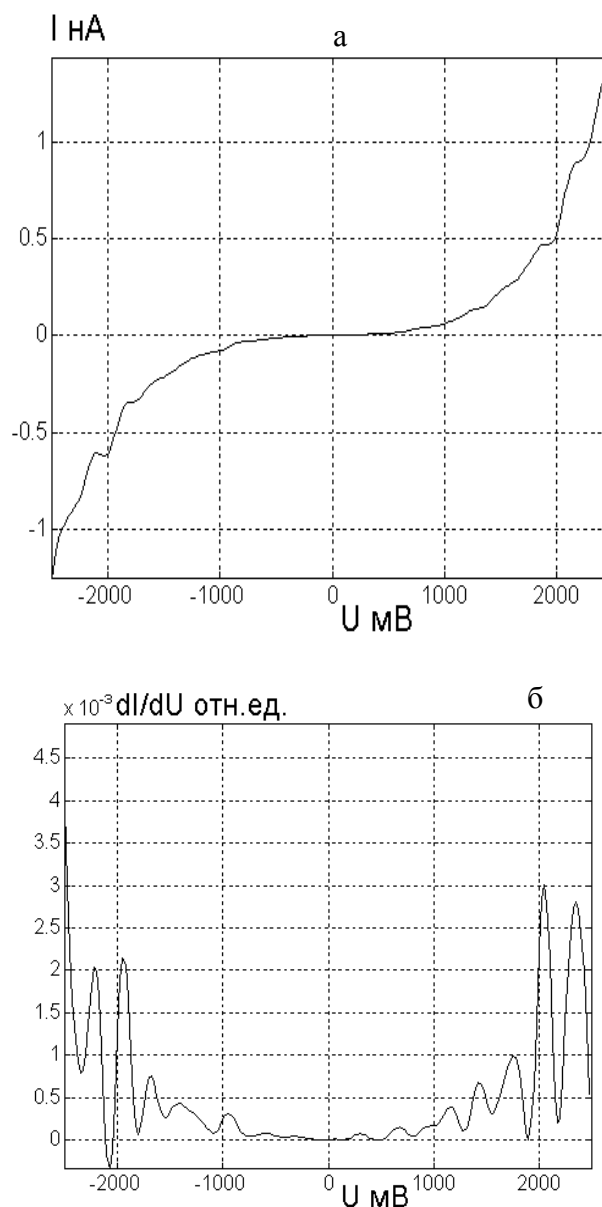


Рис. 9. Зависимость $I(V)$ (а) и dI/dV (б) для α -C:H 9 ат % Cu пленки

функционирования клеточных мембран (как известно, клеточные стенки состоят из липидных бислоев). Поэтому целью наших экспериментов было исследование возможностей СТМ-метода при прямой визуализации молекулярных структур. СТМ-визуализация показала, что Л-Б пленки имеют островковую структуру. Высота монослоя составляет 20 нм, бислоя — 40 нм, что согласуется со структурными данными молекулы липида. Когда зонд СТМ располагался между островками пленки, наблюдалось изображение графитовой подложки с атомным разрешением. При сканировании

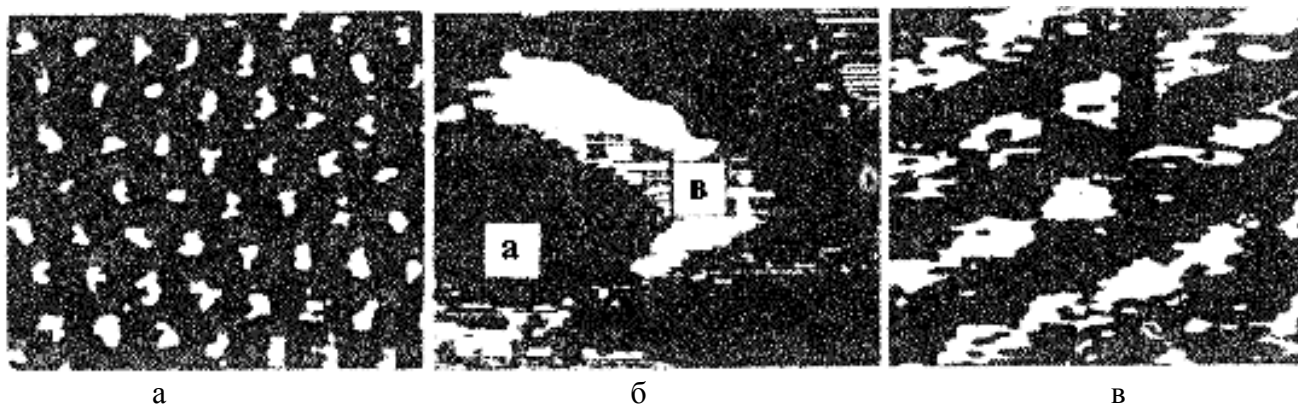


Рис. 10. СТМ-изображения графитовой подложки (а — площадь сканирования 2.5×2.5 нм) и монослойных островков ГМО на ней (б — площадь сканирования 50×50 нм, в — площадь сканирования 2.5×2.5 нм)

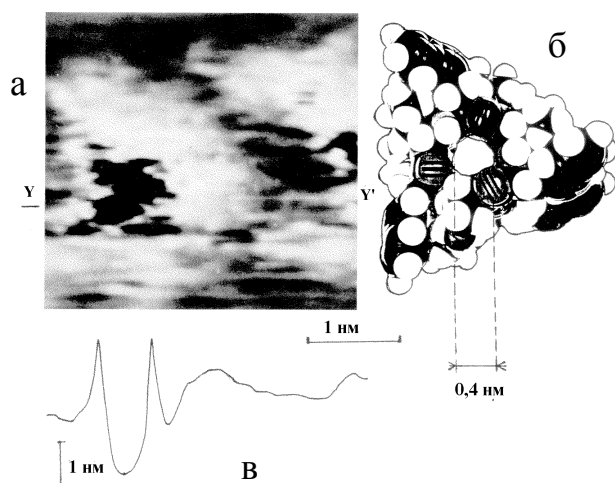


Рис. 11. СТМ-изображение молекулы грамицидина-А (а). Снизу (в) дано поперечное сечение изображения вдоль линии $Y-Y'$. Справа (б) представлена молекулярная модель грамицидина-А

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 [27–28] 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 СТМ-визуализации белковых комплексов в естественных липидных мембранах, выделенных из клеток пурпурных

бактерий. Удалось визуализировать белковые комплексы, образующие фотосинтетические центры, ответственные за реакции фотосинтеза [29]. Полученные изображения согласуются с известными модельными представлениями о фотосинтетической субъединице. На рис. 12, 13 представлены изображения клеток крови человека и Л-Б пленок, полученные в сканирующем силовом микроскопе. Отметим, что изображения эритроцитов получены с использованием разработанного в нашей лаборатории пьезорезонансного датчика силы.

Полученные результаты, на наш взгляд, указывают на эффективность СЗМ-метода диагностики в области молекулярной электроники, цитологии и биотехнологии, например при исследовании цитоскелетов, при решении проблемы использования отдельных молекул в качестве логических элементов или интеграции биоконструктов с элементами микроэлектроники с целью создания новых сенсоров и элементов оптической памяти.

СТМ при криогенных 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 энергетическая щель в плотности электронных состояний сверхпроводника или края энергетических зон в полупроводнике, обусловленные конденсированным состоянием твердого тела, отражаются на локальных туннельных спектрах, при измерении которых, вообще говоря, перекрываются волновые функции отдель-

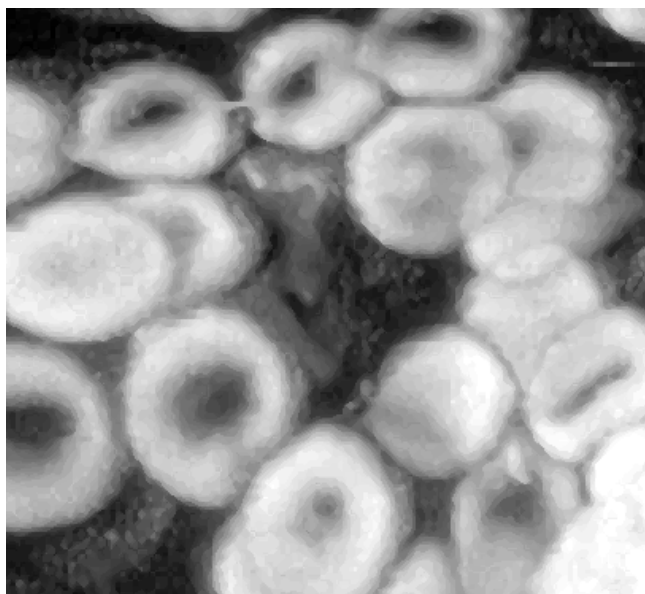


Рис 12. ССМ-изображение эритроцитов человека. Площадь сканирования 28×28 мкм

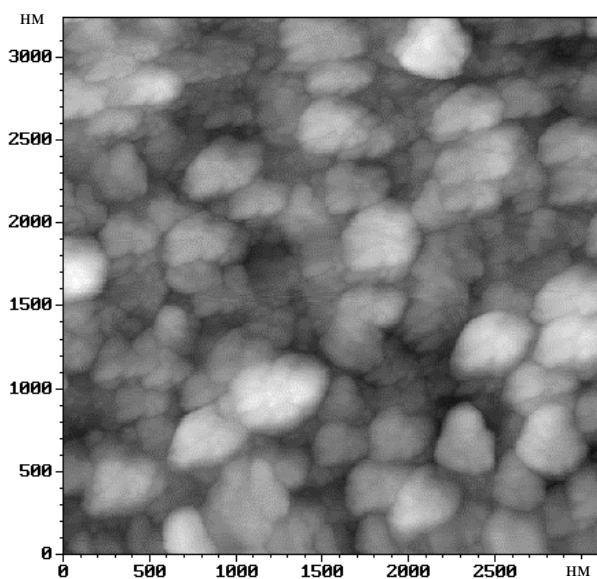


Рис. 13. ССМ-изображение пленки Ленгмюра—Блоджетт из соли полиимида после химической имидизации. Площадь сканирования 3×3 мкм

ных 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 PbTe

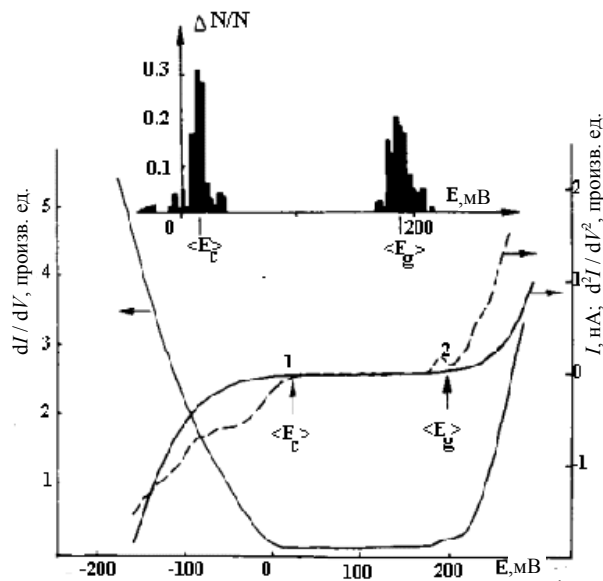


Рис. 14. Зависимости $I(V)$, dI/dV , d^2I/dV^2 для образцов PbTe<Pb>, измеренные в СТМ при 4.2 К, и гистограмма распределения изломов на кривых d^2I/dV^2 , измеренных в различных пространственных точках

[32, 33], используемые в детекторах ИК-диапазона, и высокотемпературные сверхпроводники $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. [34]. Были выбраны монокристаллы PbTe (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—Al₂O₃—PbTe большой площади [35]. Таким образом, мы имели возможность сравнить интегральные и локальные спектры одних и тех же образцов. На рис. 14 представлены результаты этих измерений.

Путем численного дифференцирования экспериментальных зависимостей $dI/dV(V)$ определялась вторая производная и строилась гистограмма распределения особенностей на туннельных спектрах, из которой определялись положения краев зон относительно уровня Ферми. Средние значения положений краев зон и величины запрещенной зоны находились 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). В наших локальных измерениях на образцах, легированных индием, наблюдался гистерезис в зависимости от направления развертки напряжения смещения. Такой же гистерезис

зис наблюдался и в интегральных измерениях на 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 соответствуют особенностям в планарных контактах, т. е. чувствительность локальных измерений к краям зон, выполненных в СТМ, оказалась выше по сравнению с интегральными измерениями. 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 образцов. Наконец отметим, что в некоторых точках на поверхности образцов, легированных индием, наблюдались осцилляции дифференциальной проводимости контакта, к которым мы еще вернемся.

На рис. 15 представлены результаты исследования высокотемпературных сверхпроводников $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ в виде керамик, пленок и кристаллов. Мы приступили к исследованию высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) около пятнадцати лет назад [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 окончательного мнения по поводу механизма ВТСП пока не существует). Живером 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 пининга 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 "ще-

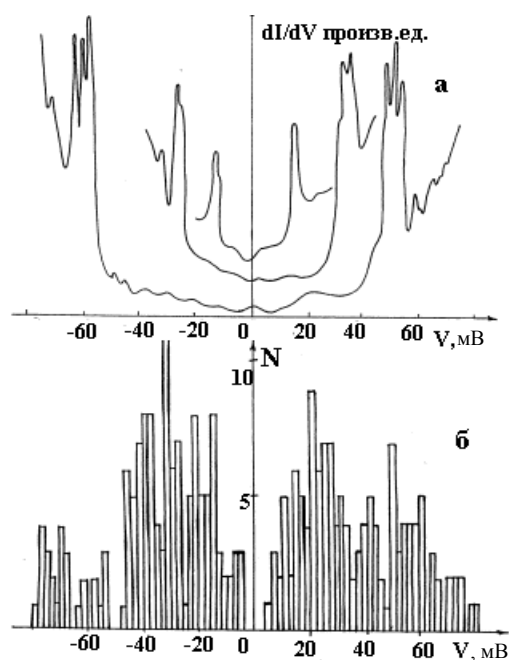


Рис. 15. Туннельные спектры $dI/dV(V)$, измеренные в разных точках на поверхности ВТСП при $T=4.2$ К (а); гистограмма распределения пиков на зависимостях $dI/dV(V)$ (б)

левые" особенности (рис. 15). 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. 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).

Осцилляции дифференциальной проводимости локальных туннельных контактов, эффекты одноэлектронного туннелирования

Остановимся отдельно на осцилляциях дифференциальной проводимости локальных туннель-

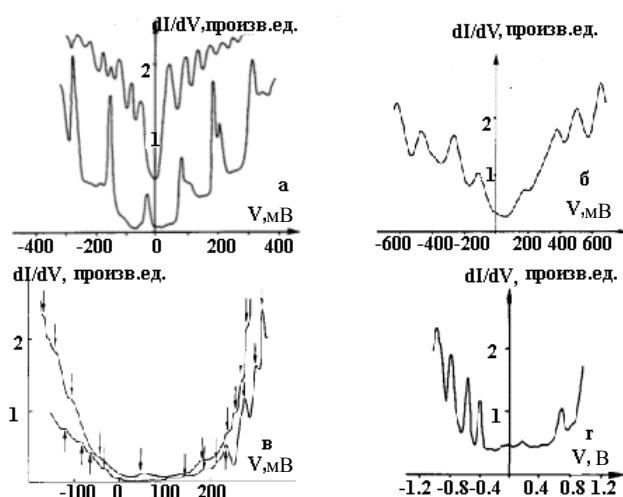


Рис. 16. Осцилляции на зависимостях dI/dV , измеренных в СТМ при 4.2 К для различных образцов: а — ВТСП, б — нормальный металл, в — полупроводник $PbTe<In>$, г — Л-Б пленка

ных контактов (рис. 16). В 1988 г. мы сообщили о наблюдении осцилляции дифференциальной проводимости при температуре жидкого гелия в локальных контактах с высокотемпературными сверхпроводниками [37–38]. Подобные осцилляции наблюдались нами также в контактах с полупроводниковыми образцами $PbTe<In>$ [33], нормальными металлами и с пленками Лэнгмюра—Блоджетт. При комнатной температуре осцилляции дифференциальной проводимости наблюдались в контактах с алмазоподобными пленками, легированными медью [25].

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, предложенный впервые К.К. Лихаревым и Д.В. Авериным [39], 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 требуется привлечь различные соображения, связанные с природой образца, то во втором случае необходимо выполнить единственное требование: 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.

СЗМ-литография

Метод оксидирования поверхности с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) стоит в ряду прецизионных методов экспериментальной физики, используемых при создании квантовых и одноэлектронных приборов, являющихся основой микро- и нанoeлектроники ближайшего будущего. Для реализации подобного класса приборов необходима новая техника и методы литографии материалов с нанометровой точностью. В настоящее время ведется интенсивная разработка таких методов и процессов для литографии на наноуровне.

Нанолитография, основанная на зондовом оксидировании поверхности, обладает рядом преимуществ перед традиционными методами, в первую очередь из-за малых энергий, вовлеченных в процесс литографии. Модификация поверхности при помощи малых энергий приводит к снижению дефектности зон литографии, прецизионности литографии, возможности квазинепрерывного *in situ* наблюдения за результатами литографии и относительной дешевизне оборудования и применяемых материалов.

В лаборатории проведен цикл исследований основных закономерностей процесса АСМ-литографии и механизмов локального оксидирования n - $InGaAs$ как одного из наиболее перспективных материалов микро- и нанoeлектроники [40–43].

Электрически проводящие зонды СЗМ могут быть использованы для анодного селективного оксидирования поверхностей образца на воздухе. Этот процесс аналогичен обычному процессу электрохимической анодизации: катод электрохимической ячейки заменен зондом АСМ/СТМ, и вода, осаждающаяся на поверхность из атмосферы, служит в качестве электролита. Приложение электрического поля вызывает локальное оксидирование поверхности на 10–100 нм в латеральном направлении и на 1–10 нм в глубину в зависимости от типа образца, формы зонда и условий экспонирования. В зависимости от полярности потенциала зонда относительно поверхности происходит либо локальное оксидирование места кон-

такта зонда с поверхностью, ускоренное электрическим полем в присутствии кислорода (потенциал зонда положительный), либо анодизация положительной с заряженной поверхности образца, покрытой пленкой воды. Большая высота оксидных образований наблюдалась при отрицательной полярности зонда СЗМ, что повлияло на выбор полярности зонда в данных исследованиях.

Изучались особенности СЗМ-оксидирования как на воздухе, так и в вакууме. Известно, что в вакууме возможно формирование оксидных линий шириной около 1 нм [44]. Тем не менее АСМ-оксидирование на воздухе позволяет существенно повысить скорость литографии при снижении затрат на сверхвысоковакуумное оборудование. Ширина лучших структур, сформированных на воздухе на поверхностях различных материалов, лежит в диапазоне 10–40 нм для всех видов СЗМ-модификаций. Оксидирование в режиме полуконтактного силового воздействия на поверхность обеспечивает лучшую воспроизводимость процесса оксидирования и лучшую однородность получаемых структур (рис. 17, 18). По степени механического воздействия на поверхность методы СЗМ-оксидирования располагаются в порядке убывания следующим образом: полуконтактное силовое воздействие, контактное силовое воздействие, воздействие туннельным электронным током.

Среди значимых факторов процесса локального оксидирования выделены: потенциал зонда микроскопа относительно поверхности образца; время экспонирования потенциала; частота модуляции напряженности электрического поля в зоне контакта зонда с поверхностью; влажность окружающей среды; геометрия острия зонда.

СЗМ-теория и математическое моделирование

Для адекватной интерпретации СЗМ-изображений и спектров в лаборатории проводятся теоретические исследования и математическое моделирование в области СЗМ. Проведено теоретическое исследование пределов пространственного разрешения СТМ [45], исследован шум в СТМ-изображениях и показана возможность извлечения полезной информации из шумовых СТМ-изображений. Исследованы вопросы резонансного туннелирования [46], изучена резонансная проводимость туннельного контакта в модели потенциалов нулевого радиуса и разработана прикладная программа для описания туннелирования через молекулы и молекулярные кластеры. Разработана физическая модель сканирующего микроскопа электростатических сил. Проведено численное исследование зависимости силы притяжения, емкости локального контакта, прогиба кантилевера от основных параметров контакта: концентрации примесей; толщины диэлектрического слоя

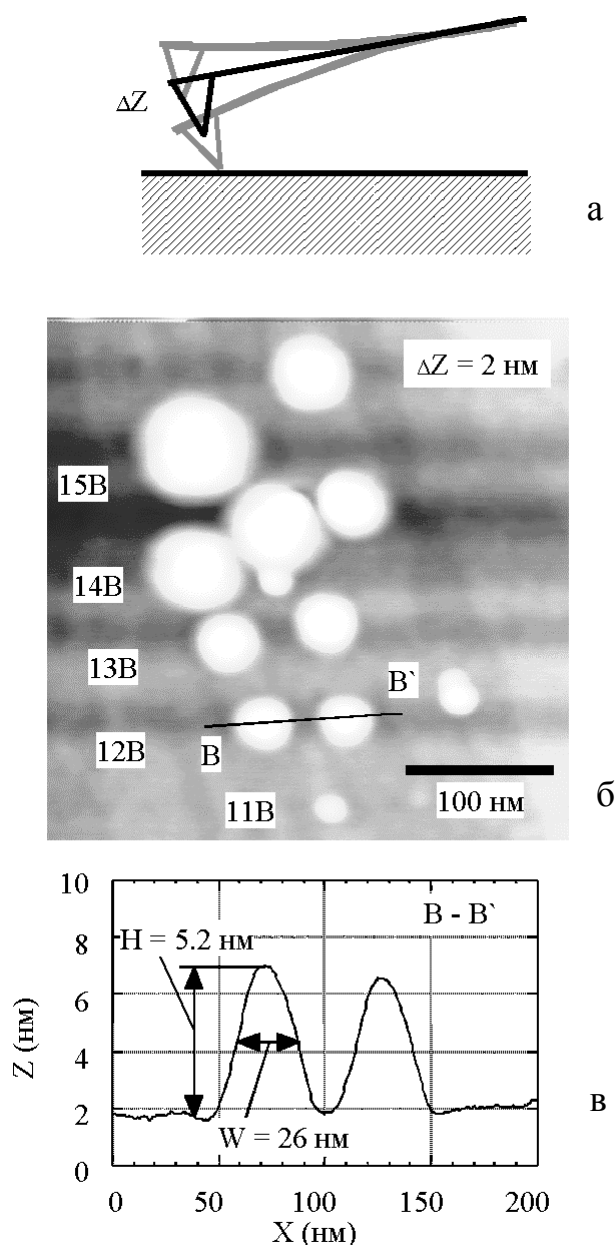


Рис. 17. Оксидные точки, сформированные методом АСМ-оксидирования в полуконтактном режиме. а — движение зонда в полуконтактном режиме; б — АСМ-изображение оксидных точек; в — поперечное сечение оксидных точек

и воздушного промежутка; приложенного смещения и т. д. Показано, что изменение концентрации основных носителей в полупроводнике на порядок приводит к изменению силы на 10–20 %. Разработана математическая модель пьезорезонансного датчика силы. Для анализа колебаний острия ис-

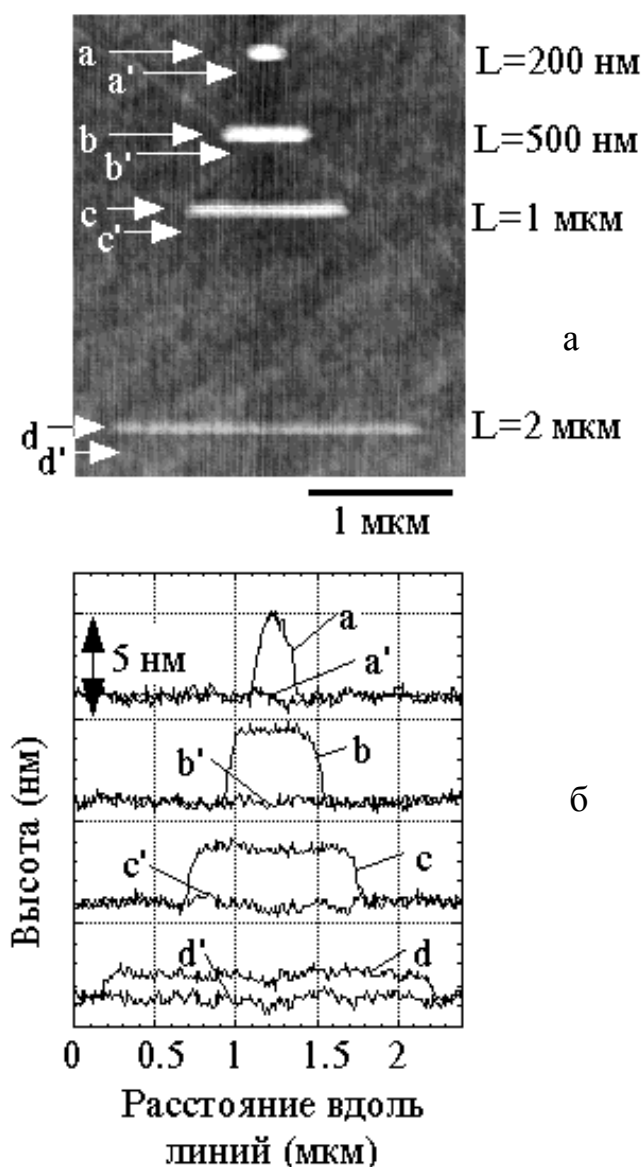


Рис. 18. Оксидные линии, сформированные методом АСМ-оксидирования в полуконтактном режиме: а — АСМ-изображение оксидных линий; б — сечения вдоль оксидных линий

пользовалась комбинация из силы притяжения, возникающей в результате суммирования ван-дер-ваальсовских сил в приближении Леннарда—Джонса для контакта сферы и плоскости, и силы отталкивания, возникающей при деформации двух упругих сфер в приближении Герца.

На основе метода статистической оценки спектра пространственных частот развит математический аппарат и разработаны прикладные программы для извлечения количественной информации из СЗМ-изображений (степень упорядоченности,

распределение латеральных размеров, период и направленность повторения элементов, плотность расположения элементов изображения) [47–48].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В разные годы в лаборатории работали: С.А. Масалов, Д.В. Нахабцев, С.А. Виноградова, Д.Н. Давыдов, С.Я. Типисев, Б.З. Спивак, В.А. Тимофеев, М.В. Иванов, Н.А. Тарасов, Е.П. Мусихина, С.В. Гастев, С.М. Войтенко, А.М. Соловьев, И.Ю. Чижов, Н.Б. Пономарева, Д.В. Курочкин, В.В. Кунаев. Следует также вспомнить неоценимую помощь, которую оказал лаборатории А.С. Бердников в разработке первых вариантов программного обеспечения для СЗМ.

В настоящее время в лаборатории продолжают трудиться: И.Д. Сапожников, М.Л. Фельштын, В.В. Розанов, О.М. Горбенко, Б.С. Пригожин, О.А. Приходько, А.В. Сизов, М.В. Зотин, Д.В. Соколов.

С момента образования в лаборатории проведены четыре научно-исследовательские работы в области СЗМ по заданиям РАН, а также исследования по двум международным грантам программы INTAS, шести грантам Государственных научно-технических программ, пяти грантам РФФИ, двум грантам программы "Интеграция науки и высшей школы". Результаты исследований опубликованы в 4 отчетах по НИР, в более чем 50 статьях в российских и зарубежных журналах, доложены на российских и зарубежных конференциях. В основе первой партии промышленных СЗМ, которую выпустило ЗАО "НТ-МДТ" (Зеленоград) лежали разработки нашей лаборатории.

В лаборатории ведется активный образовательный процесс в области СЗМ. Проводятся занятия по основам нанотехнологии со школьниками лица при ФТИ им. А.Ф. Иоффе, читается курс лекций и проводятся практические занятия в рамках ФЦП "Интеграция науки и высшей школы" со студентами и аспирантами СПбГУ и СПбГИТМО. На базе лаборатории 17 студентов из СПбГУ, СПбГИТМО, СПбГЭТУ подготовили и защитили свои дипломные работы, бакалаврские и магистерские диссертации.

Сотрудники лаборатории подготовили и защитили 3 кандидатские и 1 докторскую диссертации.

В настоящее время разработанный в ИАиП РАН комплекс СЗМ-приборов и методов функционирует в режиме коллективного пользования в Отделении сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии Санкт-Петербургского объединенного исследовательского центра (ЦКП). В лаборатории разрабатываются СЗМ-приборы нового поколения, проводятся фундаментальные и при-

кладные исследования по грантам ГНТП, РФФИ, СПбНЦ РАН.

Сейчас СЗМ-метод включает в себя десятки приборных и методических разновидностей, являясь одним из мощнейших инструментов в области физики и технологии наномасштабов. Вместе с тем аналитические возможности СЗМ еще не раскрыты в полном объеме, и работы в этом направлении продолжают. Например, весьма заманчивым и перспективным представляется нам исследование и использование эффекта экзоземисии из наноконтакта в режиме сканирующей силовой микроскопии и изучение аналитических возможностей наноконтакта с жидкостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Young R. // Phys. Today. 1971. V. 24. P. 42; Young R., Ward J., Scire F. // Rev. Sci. Instr., 1972. V. B43, N 7. P. 999.
2. Binnig G., Rohrer H. // Rev. Mod. Phys. 1987. V. 59, N 3. P. 615.
3. Виноградова С.А., Голубок А.О., Давыдов Д.Н. // Научное приборостроение, вып. "Автоматизация научных исследований". Л.: Наука, 1988. С. 3–11.
4. Голубок А.О., Давыдов Д.Н., Тимофеев В.А., Тупицев С.Я. // Научное приборостроение, вып. "Электронно-ионная оптика". Л.: Наука, 1989. С. 72–76.
5. Голубок А.О., Тарасов Н.А., Тупицев С.Я., Давыдов Д.Н., Фельштын М.Л., Масалов С.А., Нахабцев Д.В., Тимофеев В.А., Розанов В.В., Певзнер А.С., Беленков В.Д., Анненкова Н.В. Отчет о научно-исследовательской работе / НТО АН СССР. 150-НИР-И; № ГР 01860134855; Инв. № 02880076244. Л., 1988.
6. Tzipishev S.Ya. and Golubok A.O. // Tribology International. 1996. V. 29, N 5. P. 373–376.
7. Голубок А.О., Сапожников И.Д., Соловьев А.М., Тупицев С.Я. // Микроэлектроника. 1997. Т. 26, вып. 4. С. 291–296.
8. Голубок А.О. Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. 1999. 60 с.
9. Войтенко С.М., Куняев В.В., Сапожников И.Д., Голубок А.О. // Материалы Всероссийского совещания "Зондовая микроскопия-98" (Нижний Новгород, 2–5 марта, 1998). С. 192–195.
10. Голубок А.О., Давыдов Д.Н., Нахабцев Д.В. // Научное приборостроение, вып. "Электронно-ионная оптика". Л.: Наука, 1989. С. 77–84.
11. Булаенко Е.В., Курочкин Д.В., Манойлов В.В., Сапожников И.Д., Голубок А.О. // Труды 1-й Международной конференции "Цифровая обработка сигналов и ее применения" (Москва, 30 июня–3 июля 1998). С. IV222–IV225.
12. Голубок А.О., Тимофеев В.А., Аристов В.Ю., Гелахова С.Г. // Научное приборостроение. 1992. Т. 2, № 1. С. 74–84.
13. Голубок А.О., Тарасов Н.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16, вып. 11. С. 41–45.
14. Golubok A.O., Masalov S.A. and Tarasov N.A. // Ultramicroscopy. 1992. V. 42–44. P. 1574–1579.
15. Golubok A.O. and Timofeev V.A. // Ultramicroscopy. 1992. V. 42–44. P. 1558–1563.
16. Голубок А.О., Тупицев С.Я., Фельштын М.Л., Масалов С.А., Сапожников И.Д., Соловьев А.М., Розанов В.В., Войтенко С.М., Курочкин Д.В., Куняев В.В. Отчет о научно-исследовательской работе / ИАНП РАН. № ГР 01.9.70 000023; Инв. № 029.80 000109. СПб., 1997.
17. Guryanov G.M., Cirlin G.E., Petrov V.N., Polyakov N.K., Golubok A.O., Tzipishev S.Ya., Musikhina E.P., Gubanov V.B., Samsonenko Yu.B., Ledentsov N.N. // Surface Science. 1995. V. 331–333. P. 414–418.
18. Cirlin G.E., Guryanov G.M., Golubok A.O., Tzipishev S.Ya., Ledentsov N.N., Kop'ev P.S., Grundmann M., Bimberg D. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 97–99.
19. Guryanov G.M., Cirlin G.E., Petrov V.N., Polyakov N.K., Golubok A.O., Tzipishev S.Ya., Gubanov V.B., Samsonenko Yu.B., Ledentsov N.N., Shchukin V.A., Grundmann M., Bimberg D., Alferov Zh.I. // Surface Science. 1996. V. 352–354. P. 651–655.
20. Guryanov G.M., Cirlin G.E., Golubok A.O., Tzipishev S.Ya., Ledentsov N.N., Shchukin V.A., Grundmann M., Bimberg D., Alferov Zh.I. // Surface Science. 1996. V. 352–354. P. 646–650.
21. Цырлин Г.Э., Петров В.Н., Дубровский В.Г., Поляков Н.К., Тупицев С.Я., Голубок А.О., Леденцов Н.Н. // ФТП. 1997. Т. 31, вып. 8. С. 902–907.
22. Cirlin G.E., Petrov V.N., Golubok A.O., Tzipishev S.Ya., Dubrovskii V.G., Guryanov G.M., Ledentsov N.N., Bimberg D. // Surface Science. 1997. V. 377–379. P. 895–898.
23. Цырлин Г.Э., Петров В.Н., Масалов С.А., Голубок А.О., Леденцов Н.Н. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23, вып. 22. С. 80–84.
24. Цырлин Г.Э., Петров В.Н., Дубровский В.Г., Масалов С.А., Голубок А.О., Комяк Н.И., Леденцов Н.Н., Алфёров Ж.И., Бимберг Д. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24, вып. 8. С. 10–15.
25. Иванов-Омский В.И., Голубок А.О., Ястребов С.Г., Масалов С.А., Розанов В.В. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24, № 20. С. 28–34.
26. Виноградова С.А., Голубок А.О., Коломыткин О.В., Тупицев С.Я. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17, вып. 3. С. 85–88.
27. Виноградова С.А., Голубок А.О., Коломыткин О.В., Тупицев С.Я. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51, вып. 10. С. 513–515.

28. Kolomytkin O.V., Golubok A.O., Davydov D.N., Timofeev V.A., Vinogradova S.A., Tipisev S.Ya. // Biophysical Journal. 1991. V. 59, N 4. P. 889–893.
29. Golubok A.O., Vinogradova S.A., Tipisev S.Ya., Borisov A.Y., Taisova A.S., Kolomytkin O.V. // Ultramicroscopy. 1992. V. 42–44. P. 1228–1235.
30. Simmons J.G. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 2581.
31. Amaratunga G.A.J., Silva S.R.P. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68, N 18. P. 2529.
32. Голубок А.О., Давыдов Д.Н., Мусихина Е.П., Кайданов В.И., Рыков С.А. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17, вып. 2. С. 36–40.
33. Davydov D.N., Golubok A.O. and Rykov S.A. // Ultramicroscopy. 1992. V. 42–44. P. 878–883.
34. Голубок А.О., Петров М.П., Красинькова М.В., Берзкин В.И., Давыдов Д.Н., Типисев С.Я. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14, вып. 10. С. 942–946.
35. Кайданов В.И., Рыков С.А., Рыкова М.А., Сюрис О.В. // ФТП. 1990. Т. 24, № 1. С. 144–151.
36. Голубок А.О., Давыдов Д.Н., Типисев С.Я. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14, № 24. С. 2233–2236.
37. Голубок А.О., Давыдов Д.Н., Кондратьев В.А., Типисев С.Я. // Тезисы докладов XXV Всесоюзного совещания по физике низких температур (Ленинград, 25–27 октября, 1988). С. 149–150.
38. Golubok A.O., Davydov D.N., Tipisev S.Ya. // Fourth International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy (Ibaraki, Japan, July 9–14, 1989): Final Program and Abstract Booklet. P. 74.
39. Лухарев К.К., Аверин Д.В. // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 733.
40. Lyding J.W., Shen T.C., Hubacek J.S., Tucker J.R. and Abeln G.C. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. P. 2010.
41. Соколов Д.В. // Научное приборостроение. 2001. Т. 11, № 1. С. 15–21.
42. Соколов Д.В. // ЖТФ. 2002. Т. 72, № 1. С. 60–65.
43. Соколов Д.В. // Микросистемная техника. 2001. Т. 5. С. 25–29.
44. Соколов Д.В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб., 2001. 112 с.
45. Tarasov N.A. // Ultramicroscopy. 1992. V. 42–44. P. 223–230.
46. Сумецкий М.Ю., Фельштын М.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53, вып. 1. С. 24–27.
47. Горбенко О.М., Масалов С.А., Фридман П. А., Цырлин Г.Э., Голубок А.О. // Научное приборостроение. 2000. Т. 10, № 1. С. 70–76.
48. Горбенко О. М. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб., 2000. 151 с.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург*

Материал поступил в редакцию 26.07.2002.

LABORATORY OF SCANNING PROBE MICROSCOPY AND SPECTROSCOPY AT IAI RAS

A. O. Golubok

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The history of research and development of scanning probe microscopy devices at the Institute for Analytical Instrumentation RAS is briefly outlined. The current state and future trends in probe microscopy are indicated.