

УДК 548.74:681.723

О.П. Чепугов, С.О. Івахненко, М.О. Цисар, О.О. Лещук
ОСОБЛИВОСТІ ПІДГОТОВКИ ЗОНДА З НАПІВПРОВІДНИКОВОГО МОНОКРИСТАЛУ
АЛМАЗУ, ЛЕГОВАНОГО БОРОМ

Стаття присвячена виготовленню зондів скануючого тунельного мікроскопу (СТМ) з вістрям із монокристалічного напівпровідникового алмазу. Розглянуто методики відбору, підготовки алмазних зразків, придатних для виготовлення зондів. Проведена атестація отриманих зондів та наведено оцінку їх працездатності.

Ключові слова: скануюча тунельна мікроскопія, алмаз типу ІІb, зонд СТМ, алмазне вістря, графен.

Рис. 5 Літ. 15.

А.П. Чепугов, С.А. Івахненко, Н.А. Цысарь, А.А. Лещук
ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ ЗОНДА ИЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО
МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА, ЛЕГИРОВАННОГО БОРОМ

Статья посвящена изготовлению зондов сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) с острием из монокристаллического полупроводникового алмаза. Рассмотрены методики отбора, подготовки алмазных образцов, пригодных для изготовления зондов. Проведена аттестация полученных зондов и дана оценка их работоспособности.

Ключевые слова: сканирующая туннельная микроскопия, алмаз типа ІІb, зонд СТМ, алмазное острие, графен.

A. Chepuhov, S. Ivakhnenko, M. Tsysar, A. Lyeschuk
FEATURES OF SEMICONDUCTOR SINGLE CRYSTAL BORON DOPED DIAMOND PROBE
PREPARATION

The article describes production of scanning tunneling microscope (STM) probes with semiconductor single crystal diamond tip. Methods of selection and preparation of diamond samples, suitable for the probes manufacture, were considered. Certification of received probes were conducted and their performance were rated.

Keywords: scanning tunneling microscopy, type ІІb diamond, STM probe, diamond tip, graphene.

Вступ. У більшості випадків для виготовлення вістря зонду СТМ використовується дріт з металів W, Ta, Au, Pt, а також сплавів PtIr, PtRh [1, 2]. Зазначимо, що тунелювання відбувається тільки між найближчими атомами в парі вістря – досліджувана поверхня. Оціночним параметром вістря є кут при вершині, згідно величини якого можна розрахувати ширину зони контакту. Її форма і розмір безпосередньо впливають на роздільну здатність приладу, а також на достовірність відображення рельєфу досліджуваної поверхні.

Самими розповсюдженими методами виготовлення зондів СТМ є електрохімічне травлення та механічна обробка [1, 2]. Наприклад, для отримання зондів з W, Au, Pt проводять такі операції як зсув або зріз металевого дроту, в результаті яких формується витягнуте вістря з нерівним краєм з декількох моноатомних щетинок [1]. Використання електрохімічного травлення дозволяє надати зондам з Ta, PtIr, PtRh конічної форми зануренням дроту у відповідний електроліт [2]. Підбір параметрів травлення дозволяє отримати зонд необхідної форми та гостроти заточки. Зонд, отриманий даним методом з вольфрамового дроту діаметром 0,2 мм, може мати вістря з радіусом закруглення вершини порядку 100 Å [2]. Дані технології виготовлення вістря СТМ-зонду застосовуються в теперішній час практично у всіх лабораторіях і майже завжди забезпечують гарантовану атомарну роздільну здатність при дослідженнях поверхні різноманітних об'єктів.

Проте є й альтернативні методи. Відомий метод виготовлення вістря за допомогою іонно-променевого травлення [3]. При цьому зонд розміщується в потоці іонів аргону, який спрямований по дотичній до вістря, поверхня якого шліфується пучком іонів. В публікації [3] зазначено, що в процесі травлення отримували кінчик зонда з радіусом ~ 5 нм. Також виготовляли зонди СТМ з використанням вуглецевих нанотрубок, вирощених на зрізі ніхромового дроту. Згідно експериментальних даних, отриманих на тестовій ґратці, радіус заокруглення і кут збіжності при вершині вістря склали 60 нм і 20°, відповідно [4].

Однак такі вістря мають низьку формо- та хімічну стійкість та непридатні для експериментів по індентуванню. Одним із шляхів вирішення проблеми є використання для виготовлення вістря матеріалу, стійкого до механічного, теплового, електричного, хімічного впливів, а саме – алмазу [5, 6].

На даний час комерційно доступні зонди для атомно-силового мікроскопу виготовлені з використанням полікристалічного алмазу. Запропоновані на ринку моделі DD-АСТА, DD-FORTA,

DD-SICONA [7], DT-FMR та CDT-FMR [8] являють собою кремнієві монокристалічні зонди пірамідальної форми, на яких в якості захисного покриття формується полікристалічна алмазна плівка товщиною 100 нм. Нанесення алмазного шару, легованого бором, дозволяє отримати зносостійкі зонди з провідними властивостями, проте це призводить до значного збільшення радіусу вістря (із 100 до 300 нм). Такі зонди також мають підвищену зносостійкість. Також цікавою можна вважати пропозицію UNCD NaDiaProbes від Advanced Diamond Technologies [9] з заявленим електроопором менше 1 Ом·см. Такі зонди демонструють значно більшу зносостійкість в порівнянні з аналогічними зондами з Si і SiN, а також хімічно більш інертні. Крім того, в них принципово неможливе зниження зносостійкості або електропровідності внаслідок відшарування поверхневого покриття, як у випадку нанесення алмазної плівки. Таким чином, використовувати їх можна не тільки для сканування, а й для нанолітографічних операцій на досліджуваній поверхні.

У роботі [10] провідність алмазного вістря зонду СТМ була отримана методом іонної імплантації. Було встановлено можливість багаторазового використання такого зонду завдяки низькому зносу навіть при контакті з поверхнею.

Також відомо багато інших прикладів застосування природного та штучного алмазу для виготовлення зондів, однак недоліком всіх запропонованих методів їх виготовлення є низька повторюваність і нестабільність експлуатаційних характеристик таких зондів. Таким чином, використання алмазу в тій чи іншій формі дозволяє значно підвищити експлуатаційні характеристики зондів, а тому розробка методики відбору кристалів, виготовлення та атестації таких зондів є актуальною.

У даній роботі в якості матеріалу вістря було запропоновано використання монокристалів напівпровідникового алмазу типу ІІв, легованого бором.

Методика підготовки зразків та експерименту. Для виготовлення зондів СТМ було використано кілька партій монокристалів алмазу типу ІІв різного рівня легування. Вирощування монокристалів алмазу проводили методом температурного градієнту в апараті високого тиску типу «тороїд ТС-40» і відповідній ростовій комірці [11]. Для отримання кристалів алмазу з напівпровідниковими властивостями використовували попередньо виготовлені джерела вуглецю з порошку ГСМ-1 та легуючу добавку бору. Процес вирощування алмазів проводили в діапазоні температур 1350÷1450 °С при $p=6\pm 0,3$ ГПа. Тиск і температуру в ростовій зоні визначали по зусиллю пресу і значенню потужності змінного струму, що пропускали крізь систему резистивного нагріву, згідно з попередньо проведеними калібруваннями [12]. Фотолюмінесцентні зображення отримували на приладі DeBeers DiamondView, що дозволяє проводити експрес аналіз кристалів алмазу протягом декількох хвилин. Секторіальна структура алмазу, отримана за допомогою даного приладу, повністю співпадає з результатами його ІК-картографування.

Кристали, що отримали в області термодинамічної стабільності алмазу методом температурного градієнту, характеризуються складною зонально-секторіальною будовою (рис. 1). Вони можуть містити дефекти, залишкові напруження, включення сплаву-розчинника вуглецю. Через такі дефекти кристалічної будови не всі кристали придатні для виготовлення зондів СТМ.

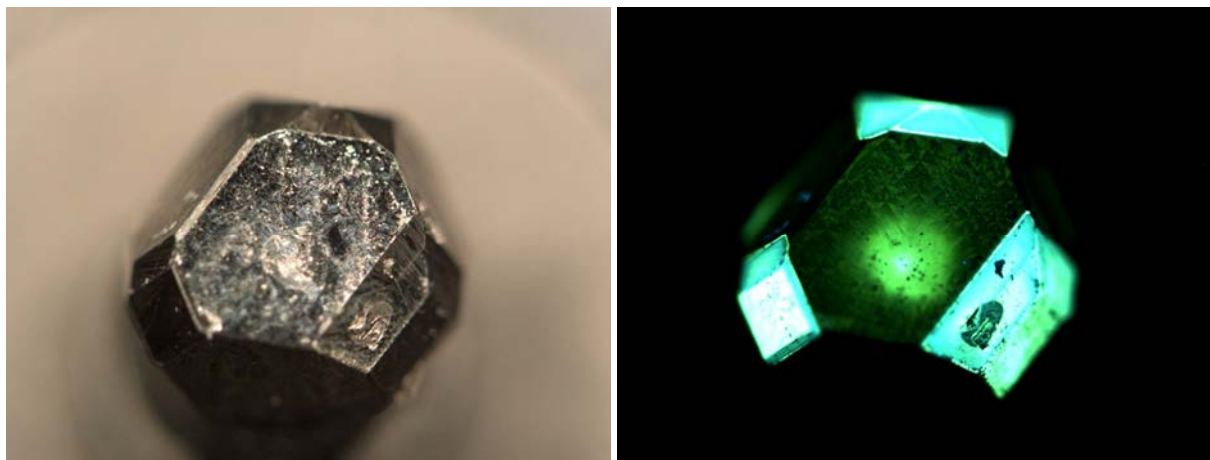


Рис. 1. Зображення і фотолюмінесцентне світіння кристалу алмазу типу ІІв, у якого присутні грані форм $\{111\}$, $\{100\}$, $\{113\}$ і $\{110\}$

Виходячи з умов експлуатації зондів СТМ і технологічних вимог їх виготовлення, розроблено методику відбору та попередньої обробки кристалів алмазу. Для виготовлення зондів

обирали зразки монокристалу алмазу з найбільш однорідною зонально-секторіальною будовою та розподілом домішок бору і азоту, що його компенсує. Умови вирощування обирали такими, за яких в кристалах типу Па не містилося візуально видимих включень сплаву-розчинника вуглецю.

Згідно з проведеними раніше дослідженнями електрофізичних властивостей [13] і внутрішньої будови [14] напівпровідникових монокристалів алмазу, вирощених методом температурного градієнту, можливим є отримання кристалів різного габітусу. Варіювання умов вирощування дозволяє керувати розвитком пірамід росту, що належать різним ростовим формам, і, відповідно, значно впливає на властивості кристалів. Було визначено, що найбільш доцільно з міркувань зменшення опору застосовувати кристали, у формуванні об'єму яких найбільшу роль відіграють піраміди росту $\{111\}$. Тому для виготовлення заготовок для вістря зондів відбирали кристали, найбільш близькі за своїм габітусом до представленого на рис. 2.

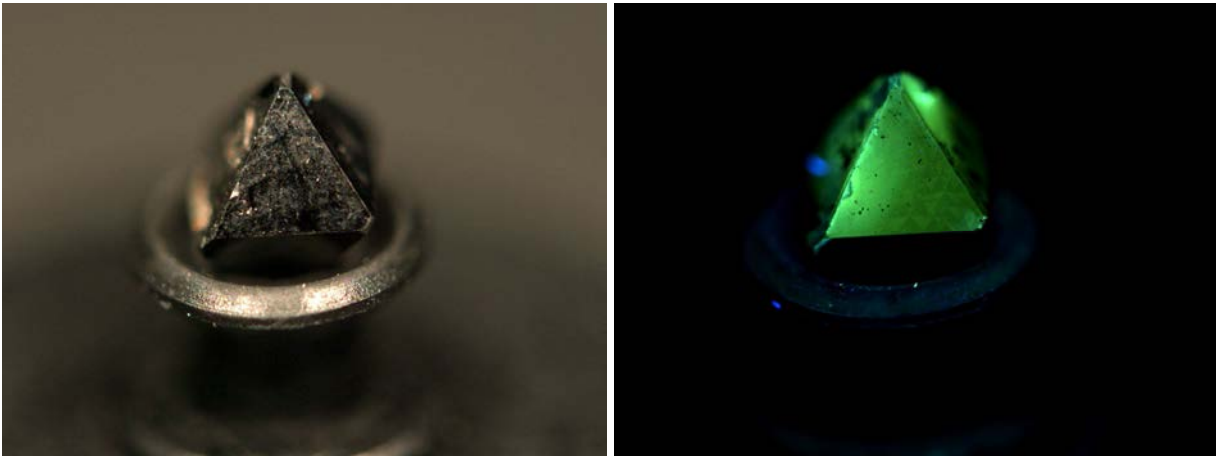


Рис. 2. Зображення і фотолюмінесцентне світіння кристалу алмазу типу Пв з практично 100% розвитком граней форми $\{111\}$

Надалі для виготовлення алмазних заготовок циліндричної форми, твірна лінія яких перпендикулярна до поверхні однієї з граней форми $\{111\}$, використовували найбільш відповідні за структурою кристали. Наявність великої кількості включень і напружень в області вістря зонда призводить до нестабільної роботи в процесі тунелювання. Тому для формування вістря кращої якості обирали ділянку заготовки без включень або з мінімальною їх кількістю. Відбір грані, на якій буде розміщено робоча частина вістря зонду, базувався на візуальній оцінці наявності в приповерхневому шарі дефектів будови і включень.

Проведення проміжного контролю на етапі формування вістря структури дозволило відібрати заготовки, весь об'єм яких був повністю сформований пірамідою росту $\{111\}$ вихідного кристалу (рис. 3). Такий додатковий відбір проводився тому, що використання зонду, вістря якого виготовлено з такого зразка, дозволяє досягти найбільш стабільного процесу тунелювання.



Рис. 3. Зображення і фотолюмінесцентне світіння алмазної заготовки для вістря СТМ

Для створення стабільного електричного контакту, між корпусом зонду (рис. 4) і алмазною заготовкою вістря, поверхню відібраних заготовок очищають від пилу, металів, графіту і жирів, що утворилися на попередніх етапах підготовки. Потім на заготовку проводиться напилення покриттям, що забезпечує омичний контакт. При цьому дуже важливим є рівномірне покриття всіх частин заготовок, які будуть контактувати з частинами корпусу, що проводять струм. Для отримання зондів, що мають однакові характеристики, важливо проводити напилення одночасно партії зразків. Після підготовки заготовки вістря вищезазначеним методом і перевірки механічної міцності та якості покриття проводять її закріплення в корпусі зонду. Заготовку фіксують у попередньо висвердленому отворі в корпусі зонду і припаюють припоями на основі срібла [15], що дає якісне механічне закріплення та низький електричний опір з'єднання алмазне вістря–корпус. Зафіксований в корпусі зразок огранюють у вигляді тригранної піраміди Берковіча, оскільки вона дозволяє отримувати вістря з зоною контакту, найбільш близькою за своєю геометрією до точкової.

Останнім етапом у виготовленні зонда є отримання його кінцевих розмірів і створення необхідних елементів кріплення. Геометричні розміри отриманих зондів склали: довжина – 10 мм; діаметр в частині, що утримує алмаз, – 5 мм, а в частині кріплення – 1 мм. Інтегральний опір зонду СТМ не перевищує 10 Ом.

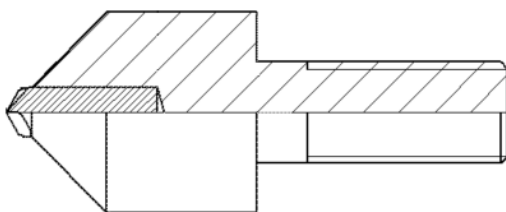
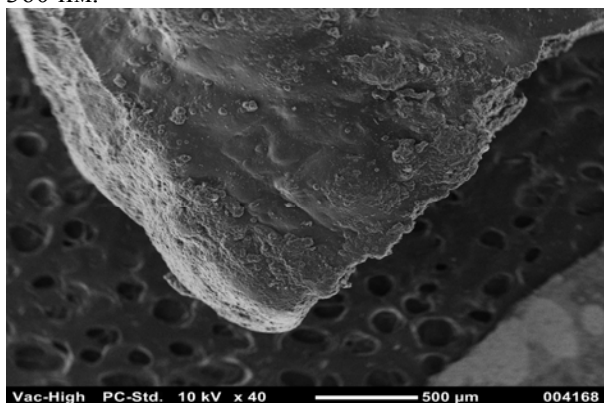


Рис. 4. Ескіз зонду СТМ, вістря якого виготовлено з монокристалу алмазу типу ІІв

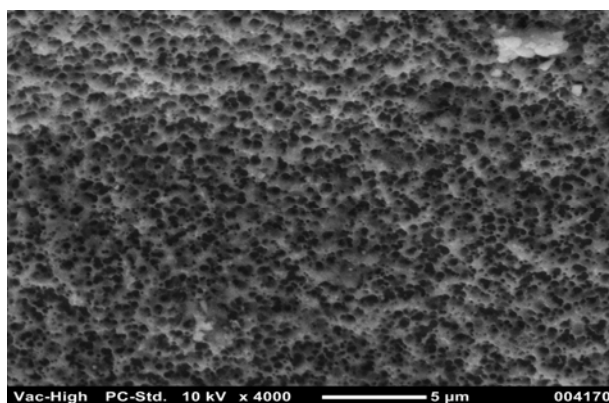
У порівнянні із запропонованим в [10] використаний у даній роботі спосіб для виготовлення зондів СТМ дозволив отримати партію зондів, робочі характеристики яких були близькі, і розкид характеристик не впливав на процес зняття СТМ-зображення.

Результати та їх обговорення. Для атестації зондів в якості еталонних поверхонь з розвиненою топологією були взяті зразки графену, сформовані на компакт з ультрадисперсного алмазу (УДА). Такі зразки отримували їх спіканням в газотермічному реакторі установки фізико-хімічного синтезу при температурі 1370–1470 К та тиску нижче атмосферного в середовищі метану. На попередньому етапі підготовлювали порошок суміші УДА в розчині полівінілового спирту в воді з додаванням фенолформальдегідної смоли СФ-34ФА. А для іншого методу підготовки суміші УДА використовували ацетон, клей БФ2, етиловий спирт, розчин желатину в дистильованій воді. Холодне пресування брикетів здійснювали в прес-формах при тиску 10–15 МПа на гідро- або гвинтовому пресі. Базовими параметрами, що характеризують процес отримання зразків, були температура, тиск, витрати газу в реакторі, час процесу.

Дослідження поверхні зразку здійснювали на скануючому тунельному та електронному JEOL JSM-5000 NeoScore™ мікроскопах. Результати, що отримані на електронному мікроскопі (рис.5а), показали, що поверхня зразку має доволі неоднорідну топологію, проте поряд з цим присутні плоскі ділянки, придатні для СТМ-дослідження. Збільшення до 4000 крат (рис.5б) показало наявність мозаїчної структури із острівцевими утвореннями, середній розмір яких склав 360 нм.



а)



б)

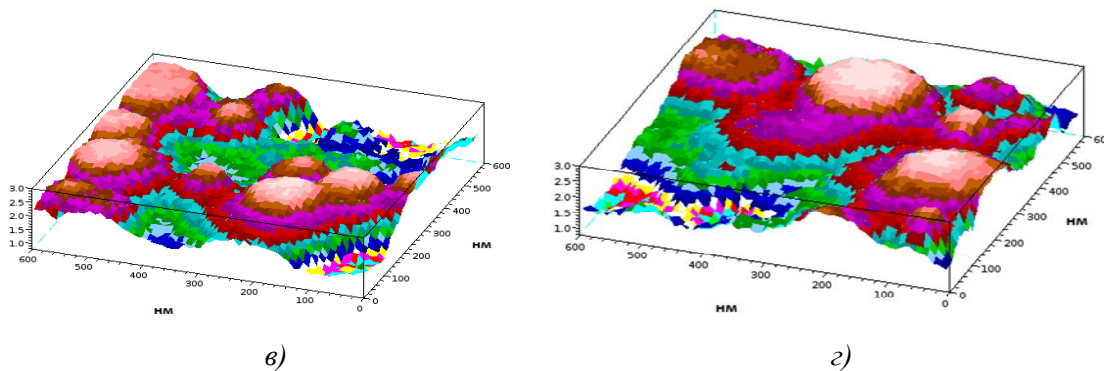


Рис. 5. Зображення поверхні з графеновим покриттям на компактї УДА, отримане на електронному мікроскопі JEOL JCM-5000 NeoScope™, із збільшенням 40 (а) та 4000 (б) крат; СТМ-зображення, отримане із використанням зонду 41,1, при наступних параметрах тунелювання: $U_t=0,3$ В; $I_t=1$ нА (в); СТМ-зображення, отримане із використанням зонду 44,8, при наступних параметрах тунелювання: $U_t=0,5$ В; $I_t=1$ нА (г).

СТМ дослідження топології поверхні компактї УДА з графеновим покриттям (рис.5 в, г) підтвердили наявність острівцевих структур, проте при цьому використовували різні параметри сканування. Збільшення напруги тунелювання у другому випадку (рис.5 г) було незначне, що підтверджує високу повторюваність робочих характеристик алмазного вістря. Розмір перетину острівцевих структур середньою площиною на СТМ зображеннях співпадає з розміром аналогічних острівцевих групувань на зображеннях, отриманих на електронному мікроскопі (рис.5 б), що характеризує високу придатність розроблених зондів.

Висновки: Відбір найбільш придатних зразків кристалів необхідної структури дозволяє отримувати зонди з близькими параметрами і стабільними робочими характеристиками. Порівняльний аналіз зображень, отриманих на СТМ та електронному мікроскопі, показав високу збіжність експериментальних даних. Досягнута роздільна здатність сканування дозволяє проводити аналіз структури поверхні зразків в нанометровому діапазоні. Повторюваність результатів при скануванні дозволяє зробити висновок про високі експлуатаційні характеристики вістрів зондів СТМ та підтвердити можливість відбору придатних кристалів експрес-методом дослідження фотолюмінесцентного світіння.

1. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – Нижний Новгород: ИФМ РАН, 2004. – 114 с.
2. Холстинина Н. Н., Сурнин Д. В. Методика изготовления и аттестация вольфрамовых игл для СТМ // Вест. Удмуртского ун-та. – 2007. – № 4. – С. 142–145.
3. Дедков Г. В., Рехвиашвили С. Ш. Метод контроля формы иглы микроскопа с помощью спектрометрии обратного рассеяния // Письма в ЖТФ. – 1997. – Т. 23. – № 11. – С. 88–92.
4. Технологии производства новых материалов и устройств с углеродными нанотрубками в качестве рабочих элементов / О. Силицына, Г. Мешков, Н. Пискунов и др. // Наноиндустрия. – 2008. – № 4. – С. 20–23.
5. Васильев А., Данилин В., Жукова Т. Новое поколение полупроводниковых материалов и приборов. Через GaN к алмазу // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2007. – № 4. – С. 68–76.
6. Вавилов В. С. Алмаз в твердотельной электронике // Усп. физ. наук. – 1997. – 167, № 1. – С. 17–22.
7. Applied NanoStructures, Inc. // <http://www.appnano.com/>.
8. NanoWorld AG // <http://www.nanoworld.com/>.
9. Advanced Diamond Technologies (ADT), Inc. // <http://www.thindiamond.com/>.
10. Kaneko R., Oguchi S. Ion-implanted diamond tip for a scanning tunneling microscope // Jap. J. Appl. Phys. – 1990. – 29, No. 9 (Part 1). – С. 1854–1855.
11. Пат. 47797 А. Апарат високого тиску і температури. / О. А. Будяк, С. О. Івахненко, І. С. Білоусов. - Опубл. 05.07.02.
12. Методика дифференциального термического анализа при давлениях до 8 ГПа / С.А. Ивахненко, Г.В. Чипенко, И.С. Белоусов, О.А. Заневский. – Ин-т сверхтв. матер., 1989. – 16 с.
13. Особенности электрофизических свойств полупроводниковых алмазов, выращенных методом температурного градиента / А. П. Чепугов, А. Н. Катруша, Л. А. Романко и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 254–261.
14. Особенности внутренней структуры крупных полупроводниковых монокристаллов алмаза, выращенных методом температурного градиента / А. П. Чепугов, И. А. Емельянов, В.В. Лысаковский и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника и технология его изготовления и применения. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – Вып. 15. – С. 277–282.
15. Припои серебряные. Марки // ГОСТ 19738-74. – 1974.

Стаття надійшла до редакції 24.04.2013.

© О.П. Чепугов, С.О. Ивахненко, М.О. Цисар, О.О. Лещук