

УДК 548.74:681.723

А. П. Чепугов (г. Киев)

А. Н. Чайка (г. Черногловка, Московская область, РФ)

В. И. Грушко, Е. И. Мицкевич, О. Г. Лысенко (г. Киев)

Легированные бором монокристаллы алмаза для зондов высоковакуумной туннельной микроскопии

Приведены результаты исследований структуры монокристаллов алмаза, выращенных методом температурного градиента, с целью получения образцов с наиболее однородными характеристиками для изготовления зондов для сканирующих зондовых микроскопов заданной аксиальной ориентации и с контролируемым распределением легирующей примеси. Применение подобных зондов в сканирующей туннельной микроскопии уменьшает вероятность возникновения случайных каналов туннелирования с участием поверхностных состояний, связанных с наличием атомов бора в структуре алмаза, и повышает достоверность экспериментальных данных. Результаты исследования поверхности графита (0001) методами сканирующей туннельной микроскопии демонстрируют высокую стабильность монокристаллических алмазных зондов и возможность достижения с их помощью атомарного разрешения.

Ключевые слова: сканирующий зондовый микроскоп, зонд СЗМ, полупроводниковый алмаз, высоковакуумная туннельная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Применение монокристаллов синтетического полупроводникового алмаза для изготовления зондов сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) обусловлено уникальными физико-механическими свойствами этого материала, в частности стабильностью его атомарной структуры [1, 2]. Поскольку пространственное разрешение в сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) зависит от нескольких атомов на вершине зонда, ответственных за формирование туннельного тока между зондом и поверхностью образца, стабильность положения этих атомов определяет достоверность получаемых СТМ-изображений. Это особенно актуально при сканировании поверхностей с высокой адгезией. В этом случае, при малых величинах туннельного зазора, вероятно полевое испарение атомов острия на поверхность образца. Малые туннельные расстояния, в свою очередь, могут быть обусловлены необходимостью увеличения разрешающей способности прибора [3].

Выращивание кристаллов алмаза в условиях высоких давлений и температур методом температурного градиента [4] позволяет получать образцы весом до 5 карат и более. Однако неоднородность свойств таких кристаллов, связанная со сложной зонально-секториальной структурой, ограничивает их применимость в методах СТМ. Для повышения достоверности и эффективности СТМ-экспериментов при изготовлении СТМ-зондов целесообразно использовать наиболее однородные алмазные образцы с заданной простран-

венной ориентацией кристаллической решетки. Однородность структуры алмаза является основой стабильности физико-механических свойств зонда, а заданная пространственная ориентация вдоль его оси позволяет наиболее корректно использовать те или иные модели атомарной структуры острия для интерпретации экспериментальных данных. Все сказанное особенно важно при проведении экспериментов с атомным разрешением, которые, кроме определенных требований чистоты поверхности и высокого вакуума, требуют знания электронной структуры зонда и ее стабильности при малых величинах туннельного зазора [3].

Для выращивания монокристаллов алмаза, проявляющих полупроводниковые свойства, необходимо проведение легирования в процессе кристаллизации кристалла электрически-активными добавками, поскольку практически не содержащие примесей алмазы типа *IIa* представляют собой диэлектрики, теоретически удельное сопротивление для кристалла такого типа может достигать 10^{70} Ом·см [5]. Внедрение примесей, в первую очередь бора, в различные сектора роста носит неоднородный характер, что приводит к неодинаковой степени легирования, и, соответственно, проводимости различных областей кристалла [6]. Такая особенность сильно ограничивает применимость алмаза в качестве СТМ-зондов, поскольку способствует возникновению дополнительных каналов туннелирования с поверхности кристалла, в особенности для поверхностей со сложным рельефом. Таким образом, важным является изучение реальной структуры монокристаллов алмаза с целью получения образцов с наиболее однородными характеристиками.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК АЛМАЗОВ

Методика эксперимента

Для изготовления зондов СТМ было выращено несколько партий монокристаллов алмаза методом температурного градиента. Для создания необходимых условий использовали аппарат высокого давления (АВД) типа “тороид” и ростовую ячейку [7]. Затравочную систему, состоящую из трех предварительно ориентированных затравочных кристаллов, изолировали от сплава растворителя защитным слоем для предотвращения преждевременного растворения. С целью получения монокристаллов алмаза типа *IIb* применяли ряд источников углерода, состоящих из смеси графита ГСМ-1 с различным количеством легирующей добавки бора. Процесс выращивания проводили при давлении 6 ГПа и температурах от 1350 до 1450 °С. Температуру в реакционной зоне задавали переменным электрическим током, который пропускали через систему резистивного нагрева выбранной ячейки.

Морфологические особенности кристаллов типа *IIb*

Исследование внутренней структуры монокристаллов алмаза проводили с помощью плоскопараллельных пластин, для изготовления которых использовали кристаллы различных габитусов и различной степени легирования. Пластины были получены из определенных участков исходного кристалла со шлифовыванием, причем плоскопараллельные стороны одних образцов были ориентированы параллельно одной из граней $\{111\}$, а других – грани $\{100\}$ исходного кристалла. Для изучения спектров ИК-поглощения образцов алмаза типа *IIb* использовали ИК-спектрометр Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer. Картины фотолюминесценции образцов были получены с помощью аппарата De Beers Diamond View.

В зависимости от уровня легирования исходного источника были получены кристаллы с различной концентрацией нескомпенсированной примеси бора, что визуально наблюдали в последовательном изменении окраски кристаллов от бесцветных (менее 0,05 % (по массе) добавки) до темно-синих и непрозрачно черных (0,5 % (по массе) и более).

Изучение картин фотолюминесценции алмазов типа *Пb* различного габитуса выявило наличие двух разнородных областей с резко очерченной границей между ними. Области, характеризующиеся голубым свечением, принадлежат пирамидам роста октаэдра, синим и голубым – пирамидам куба.

Образец на рис. 1 представляет собой кристалл октаэдрического габитуса с практически однородным свечением. Для образцов такого типа характерным является то, что области голубого свечения незначительны или совсем отсутствуют.



Рис. 1. Изображение кристалла октаэдрического габитуса (*a*), полученного при относительно высоких температурах, и картина его фотолюминесцентного свечения (*б*).

Для образца, представленного на рис. 2, характерно наличие различных областей свечения. Аналогичная картина наблюдается у всех кристаллов, полученных при относительно невысоких температурах.

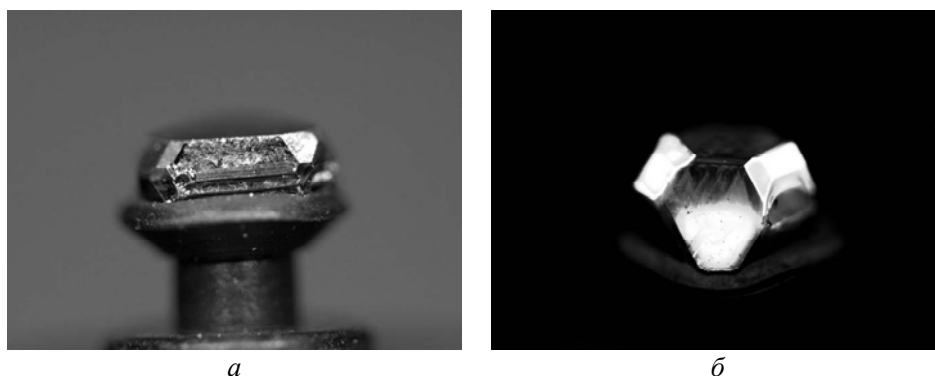


Рис. 2. Изображение кристалла кубооктаэдрического габитуса (*a*), полученного при относительно невысоких температурах, и картина его фотолюминесцентного свечения (*б*).

Подробное изучение фотолюминесценции показало наличие симметричных треугольников, расположенных на гранях $\{111\}$, которые соответствуют, по-видимому, слоям роста [8].

Таким образом, среди полученных кристаллов можно выстроить ряд образцов с различной конфигурацией областей свечения: от образцов с одинаковым развитием областей (характерных для кристаллов кубооктаэдрического габитуса) до образцов с практически однородным свечением (кристаллы октаэдрического габитуса). Такая особенность образцов определяется, в первую очередь, p , T -условиями роста и соответствует морфологическому ряду: куб–кубооктаэдр–октаэдр [9, 10].

Смещение параметров выращивания в высокотемпературную область, примыкающую к линии равновесия графит \leftrightarrow алмаз, позволяет получать более однородные кристаллы, сформированные исключительно пирамидой роста октаэдра.

Распределение примесей

Фотолюминесцентное свечение объемных кристаллов не позволяет определить внутреннее строение образцов. Для отбора наиболее подходящих для зондов СТМ-образцов было проведено исследование пластин, вырезанных в различных сечениях исходных кристаллов.

Несмотря на визуально однородное строение пластин, изучение методами ИК-спектроскопии и фотолюминесценции показали наличие сложной зонально-секториальной структуры.

Картина фотолюминесцентного свечения пластин, аналогично картине исходных кристаллов, представляла собой композицию нескольких областей свечения: светло-голубого – соответствующего пирамидам роста $\{100\}$ и зеленого – $\{111\}$. Конфигурация же областей свечения пластин зависела от габитуса, а также от ориентации плоскопараллельных сторон относительно исходного кристалла. Так, при ориентации плоскопараллельных поверхностей пластины параллельно грани $\{111\}$ области голубого свечения занимали периферийные области, окаймляющие центральную область, если же ориентация была параллельно грани $\{100\}$ – то центральную область. Наиболее однородные пластины были получены из кристаллов октаэдрического габитуса и при ориентации параллельно одной из граней $\{111\}$.

Анализ спектров ИК-поглощения пластин позволил оценить содержание присутствующих примесей и их распределение. Были построены топограммы поглощения для 1130 и 1290 см^{-1} , соответствующие линиям поглощения бора и азота. Для топограммы пластины, параллельной грани (100) кристалла и пересекающей как пирамиды роста $\{100\}$, так и $\{111\}$, характерно ярко выраженное различие интенсивностей поглощения в областях, соответствующих пирамидам роста октаэдра и куба для выбранных волновых чисел (топограмма для волнового числа 1290 см^{-1} показана на рис. 3). Такой вид топограммы ИК-поглощения указывает на неравномерное вхождение азота и бора, что обусловлено прохождением пластины через несколько разнородных зон исходного кристалла. На рис. 3 видно, что спектры, снятые в разных точках образца, демонстрируют различную интенсивность характерных пиков.

Для пластин, полученных из кристаллов октаэдрического габитуса и при ориентации параллельно одной из граней $\{111\}$, характерна более однородная по сравнению с предыдущим образцом ИК-топограмма (рис. 4) для всех выбранных волновых чисел, что указывает на большую равномерность вхождения основных примесей в данном образце. Снятие спектров ИК-поглощения в различных точках образца также указывает на большую однородность такого образца. Такая картина связана с тем, что пластина вырезана в сечении, проходящем исключительно через пирамиду роста $\{111\}$.

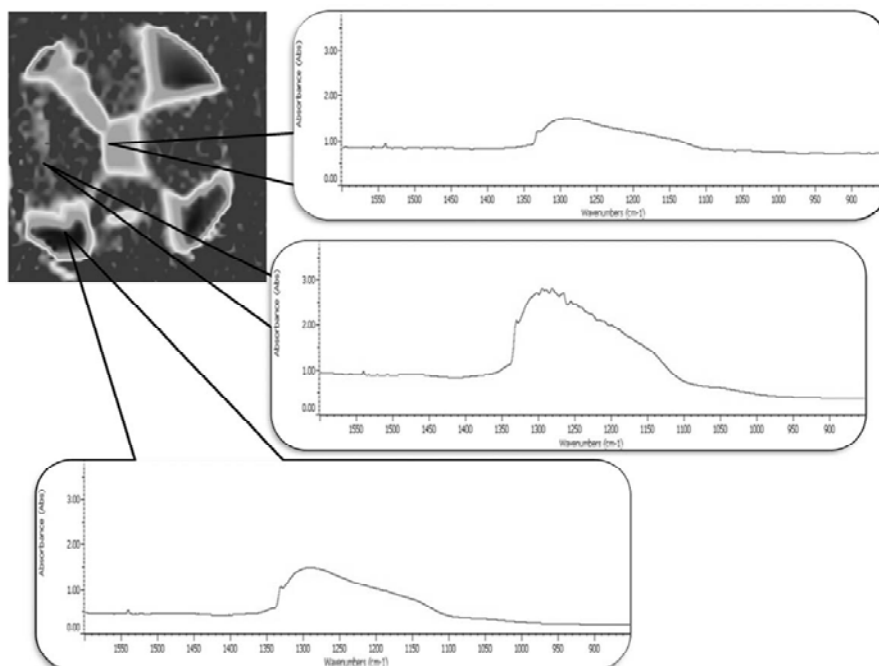


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения образца со сложным многосекториальным строением, снятые из различных точек: слева – топограмма ИК-поглощения образца, справа – спектры поглощения, полученные в различных областях (верхний и нижний спектры соответствуют областям из пирамид роста куба, средний – областям пирамиды октаэдра).

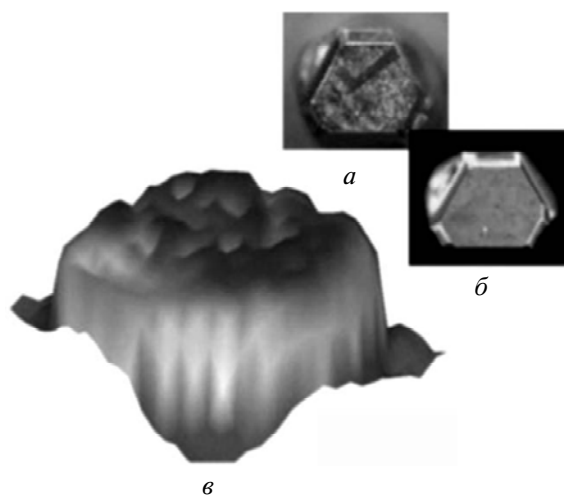


Рис. 4. Образец полупроводникового монокристалла алмаза, в объеме которого присутствует одна пирамида роста: изображение образца (а), картина фотолюминесцентного свечения (б), топограмма ИК-поглощения для 1290 см^{-1} , по оси z отложена интенсивность поглощения (в).

ИСПЫТАНИЯ АЛМАЗНЫХ ЗОНДОВ НА ОБРАЗЦАХ ГРАФИТА С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЕРХВЫСОКОВАКУУМНОГО СТМ

Изготовление зондов СЗМ

Из синтезированных монокристаллов алмаза, легированных бором, были изготовлены зонды СТМ с острием в виде пирамиды Берковича, ориентированным вдоль направления $[111]$.

Для получения пирамиды правильной огранки острие подготавливали следующим образом: вначале отбирали кристаллы с наиболее высокой электропроводностью, как правило, это кристаллы с преимущественным развитием граней октаэдра [1]. Далее из них отбирали образцы с четко сформированными вершинами без посторонних включений. На рис. 5 приведены типичные алмазные заготовки, отобранные для изготовления зондов. На конечном этапе закрепленные на специальных державках алмазные заготовки шлифовали в соответствии с методикой, изложенной в [1].

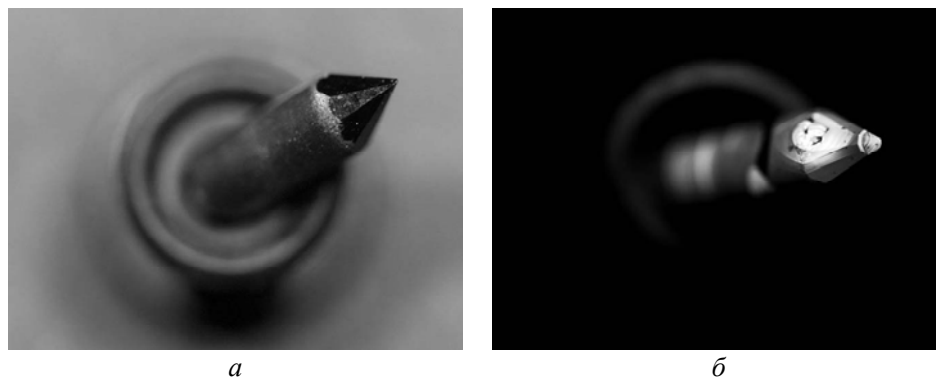


Рис. 5. Изображение алмазной заготовки (а) и картина ее фотолуминесцентного свечения для зонда СТМ, полученная из областей, соответствующих пирамидам роста {111} (б).

Результаты испытаний монокристаллических алмазных зондов СТМ в условиях сверхвысокого вакуума

Испытания работоспособности зондов СТМ из легированных бором монокристаллов алмаза были выполнены при комнатной температуре с помощью сверхвысоковакуумного сканирующего туннельного микроскопа GPI-300. Базовое давление в камере СТМ не превышало $6 \cdot 10^{-11}$ Торр. Для очистки острия от нежелательных загрязнений использовали травление пучком ионов аргона ($E = 600$ эВ, $p = 5 \cdot 10^{-5}$ Торр, 60 мин), направленного вдоль оси острия, в камере СТМ непосредственно перед проведением экспериментов. При малом отклонении пучка падающих ионов от оси острия не происходит увеличение радиуса закругления острия зонда [11]. Проведенные эксперименты на поверхности скола образцов графита (0001) показали, что изготовленные зонды из легированного бором монокристаллического алмаза пригодны для проведения экспериментов с высоким пространственным разрешением сразу после ионного травления в камере СТМ. Для получения СТМ-изображения поверхности графита с атомарным разрешением не требовалось дополнительных манипуляций зондом, которые могли бы привести к формированию острия с непредсказуемой атомной и электронной структурой. Зонды из монокристаллического алмаза, очищенные с помощью ионного травления в условиях сверхвысокого вакуума, позволяли получать атомное разрешение на поверхности графита (0001) сразу после его подвода к поверхности образца.

На рис. 6 показаны два типичных СТМ-изображения поверхности графита, полученных с помощью монокристаллического алмазного зонда. На рис. 6, а приведено наиболее часто наблюдаемое в экспериментах изображение гексагональной решетки с периодом $2,46 \text{ \AA}$, не соответствующее истинной атомной структуре поверхности графита. Такое изображение, согласно интерпретациям разных авторов, может соответствовать визуализации одного

из двух неэквивалентных атомов углерода [12] или пустот в структуре типа пчелиных сот на поверхности графита [13]. Изображение на рис. 6, *a* демонстрирует очень малый уровень шумов в экспериментах с алмазным зондом СТМ, что может свидетельствовать об очень высокой стабильности атомной структуры острия и минимальных смещениях атома иглы при взаимодействии с атомами поверхности. Изображение на рис. 6, *б* демонстрирует истинную атомную структуру поверхности графита, где видна сотовая структура с расстоянием между соседними атомами 1,42 Å и между пустотами в центрах гексагонов – 2,46 Å. На этом изображении, помимо электронных особенностей, отчетливо заметных и соответствующих расположению атомов на поверхности, видны глубокие (1,4–1,7 Å) провалы в центрах гексагонов. По-видимому, столь высокое разрешение по вертикали при использовании алмазного зонда возможно ввиду большей протяженности электронных *p*-орбиталей атома углерода по сравнению с *d*-орбиталями атомов переходных металлов, наиболее часто используемых при создании зондов СТМ. Высокое латеральное и вертикальное разрешение в изображении на рис. 6, *б* подтверждает перспективность использования легированных алмазных зондов для СТМ-исследования. Наличие атома углерода на острие зонда может позволить достичь суб-ангстремного латерального разрешения и селективной визуализации отдельных электронных орбиталей атомов, как было показано в [3]. Проведенные эксперименты с легированными бором монокристаллическими алмазными зондами показали, что атомное разрешение на поверхности графита может быть получено без затруднений как при больших (0,5–1,0 В), так и при малых (50 мВ) туннельных напряжениях, что существенно для селективной визуализации отдельных атомных орбиталей поверхности.

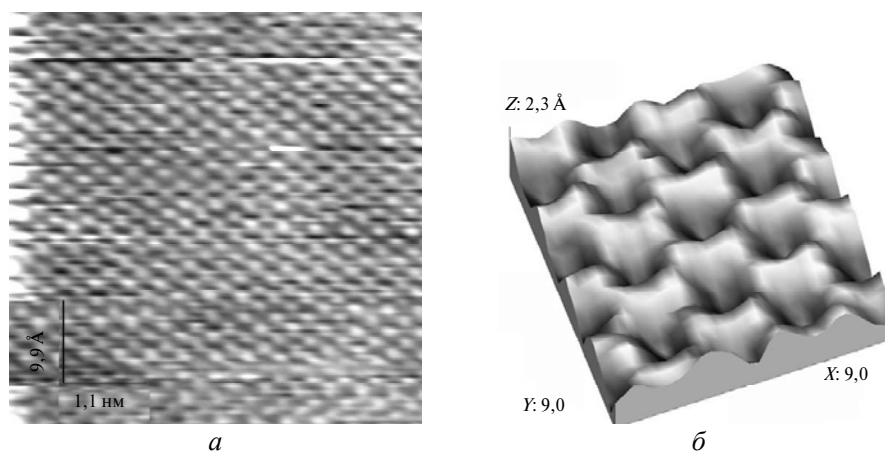


Рис. 6. СТМ-изображения поверхности графита (0001), полученные с помощью зонда из монокристаллического алмаза, легированного бором; изображения получены при $U = -0,2$, $I = 0,14$ нА (*a*) и $U = -50$ мВ, $I = 0,1$ нА (*б*).

ВЫВОДЫ

Результаты проведенных исследований показывают, что выращивание методом температурного градиента позволяет получать крупные монокристаллы алмаза типа *Pb*, объем которых практически полностью состоит из пирамид роста одной из форм. Изготовление образцов из отдельных частей и при их определенной ориентации относительно исходного кристалла позволяет полностью исключить второстепенные формы. Это дает возможность изгото-

вить СЗМ-зонды заданной аксиальной ориентации с контролируемым распределением легирующей примеси, что, в свою очередь, уменьшает вероятность возникновения случайных каналов туннелирования с участием поверхностных состояний, связанных с наличием атомов бора в структуре алмаза.

Проведенные СТМ-эксперименты на поверхности графита (0001) демонстрируют высокую стабильность монокристаллических алмазных зондов, а также возможность достижения высокого пространственного разрешения при их использовании в экспериментах с атомным разрешением.

В качестве следующего шага можно рассматривать создание монокристаллических алмазных зондов, пригодных для проведения экспериментов с атомным разрешением на низко- и высокоиндексных (визинальных) поверхностях полупроводников и металлов со сложной атомной и электронной структурой.

Наведено результати досліджень структури монокристалів алмазу, вирощених методом температурного градієнта, з метою отримання зразків з найбільш однорідними характеристиками для виготовлення зондів для скануючих зондових мікроскопів заданої аксіальної орієнтації і контрольованим розподілом легуючої домішки. Застосування подібних зондів в скануючій тунельній мікроскопії зменшує ймовірність виникнення випадкових каналів тунелювання за участю поверхневих станів, пов'язаних з наявністю атомів бору в структурі алмазу, і підвищує достовірність експериментальних даних. Результати дослідження поверхні графіту (0001) методами скануючої тунельної мікроскопії демонструють високу стабільність монокристалічних алмазних зондів і можливість досягнення за їх допомогою атомарної роздільної здатності.

Ключові слова: скануючий зондовий мікроскоп, зонд СЗМ, напівпровідниковий алмаз, високовакуумна тунельна мікроскопія.

The results of studying the structure of diamond single crystals grown by the temperature gradient method with the aim to obtain samples having maximum uniform characteristics for manufacturing probes for scanning electron microscopes with a specified axial orientation and controlled distribution of the dopant have been considered. It has been shown that the use of similar probes in scanning tunneling microscopy decreases the probability of incidental tunneling channels with participation of the surface states caused by the presence of boron atoms in the diamond structure and increases the reliability of experimental data. The high stability of monocrystalline diamond probes and the possibility to attain the atomic resolution with the help of them have been demonstrated by the investigations of the (0001) graphite plane using scanning tunneling microscopy.

Keywords: scanning probe microscope, probe of the SPM, semiconducting diamond, high-vacuum tunneling microscopy.

1. Lysenko O., Novikov N., Grushko V. et al. Fabrication and characterization of single crystal semiconductive diamond tip for combined scanning tunneling microscopy // *Diamond Relat. Mater.* – 2008. – **17**. – P. 1316–1319.
2. Lysenko O., Novikov N., Gontar A. et al. Grushko V., Shcherbakov A. Combined scanning nanoindentation and tunneling microscope technique by means of semiconductive diamond Berkovich tip // *J. Physics: Conf. Series.* – 2007. – **61**. – P. 740–744.
3. Chaika A. N., Nazin S. S., Semenov V. N. et al. Selecting the tip electron orbital for scanning tunneling microscopy imaging with sub-ångstrom lateral resolution // *EPL.* – 2010. – **92**, N 4, art. 46003(6).
4. Strong H. M., Wentorf R. H. The growth of large diamond crystals // *J. Naturwissenschaften.* – 1972. – **59**, N 1. – P. 1–7.
5. Буберман Г. С. Зонная структура алмазов // *Успехи физических наук.* – 1971. – **103**, № 4. – С. 675–704.
6. Вишневецкий А. С., Прихна А. И., Оситинская Т. Д. и др. Внутреннее строение и электропроводность легированных бором кристаллов синтетического алмаза // *Синт. алмазы.* – 1974. – Вып. 2. – С. 5–7.

7. Пат. 47797 А Україна, МПК В01J 3/06, С01В 31/06. Апарат високого тиску і температури / О. А. Будяк, С. О. Ивахненко, І. С. Білоусов. – Заявл. 20.09.01; Опубл. 15.07.02, Бюл. № 7.
8. Ченугов А. П., Катруша А. Н., Романко Л. А. и др. Особенности электрофизических свойств полупроводниковых алмазов, выращенных методом температурного градиента // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 254–261.
9. Ивахненко С. А., Заневский О. А., Белоусов И. С., Вишневский А. С. Топография граней монокристаллов алмаза, выращенных на затравке // Сверхтв. материалы. – 2000. – № 3. – С. 23–29.
10. Физические свойства алмаза. Справ. / Под ред. Н. В. Новиков. – Киев: Наук. думка, 1987. – 188 с.
11. Morishita S., Okuyama F. Sharpening of monocrystalline molybdenum tips by means of inert-gas ion sputtering // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1991. – 9, N 1. – P. 167–169.
12. Whangbo M.-H., Liang W., Ren J. et al. Structural and electronic properties of graphite and graphite intercalation compounds MC8 (M = K, Rb, Cs) governing their scanning tunneling microscopy images // J. Chem. Phys. – 1994. – 98. – P. 7602–7607.
13. Ondracek M., Pou P., Rozsival V. et al. Forces and currents in carbon nanostructures: are we imaging atoms? // Phys. Rev. Lett. – 2011. – 106, N 17, art. 176101(4).

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины
Ин-т физики твердого тела РАН

Поступила 25.10.12