



УДК 621.385.833

Б. Г. Львов, А. В. Николаевский

(Московский институт электроники и математики Национального исследовательского университета  
Высшая школа экономики (МИЭМ НИУ ВШЭ))

E-mail: bglvov@gmail.com

### Экспериментальное исследование воздействия адсорбата на формирование рельефа поверхности тонких металлических пленок в сканирующей зондовой микроскопии

Экспериментально определены основные закономерности влияния воздушного адсорбата на интерпретацию изображений тонких металлических пленок в сканирующей туннельной микроскопии. Осуществлена модификация рельефа поверхности тонкой пленки Pt на воздухе. Установлен эффект формирования поверхностных структур размером 50...100 нм, образованных скоплениями поляризованных молекул адсорбата под действием сильного электрического поля в межэлектродном зазоре. Получены оценочные пороговые значения напряжения и тока туннельного зазора необратимых изменений топографии рельефа. Разработана методика локального удаления воздушного адсорбата с исследуемого участка поверхности при импульсном бесконтактном взаимодействии электродов СТМ.

**Ключевые слова:** сканирующая туннельная микроскопия, поверхность, адсорбат, экспериментальное исследование, тонкие пленки.

*Main regularities of the influence of the air adsorbate on the interpretation of images of thin metal films were experimentally determined in the scanning tunneling microscopy. Modification of the surface relief of a thin film of Pt was made in air. Effect of formation of surface structures of 50...100 nm, a cluster of polarized adsorbate molecules by a strong electric field in the electrode gap, was defined. Tunnel voltage and current threshold values of irreversible relief changes was obtained. Technique of local adsorbate removal from the test surface area was developed by pulse contactless interaction of STM electrodes.*

**Keywords:** scanning tunneling microscopy, surface, adsorbate, experimental research, thin films.

В сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) отображение рельефа поверхности определяется условиями возникновения туннельного тока, величина которого является функцией не только расстояния, но и электронных свойств поверхности. Поэтому при проведении СТМ-исследований в воздушной среде необходимо учитывать наличие на поверхности объектов адсорбированного слоя молекул, которые могут формировать неоднородную диэлектрическую пленку и оказывать существенное влияние на качество и достоверность получаемой информации.

В общем случае наличие адсорбата на исследуемом участке поверхности может приводить как к загрязнению острия зонда и ухудшению разрешающей способности микро-

па, т. е. размытию отображаемых элементов поверхности, так и к возникновению искажений и ложного рельефа (псевдорельефа) в получаемых данных (рис. 1) [1].

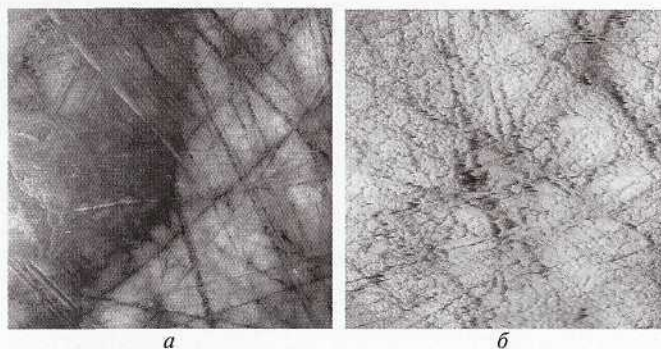


Рис. 1. Искажение и размытие рельефа поверхности тонкой пленки Pt, полученного в воздушной среде методом СТМ: а — 6,156 × 6,156 мкм; б — 3,007 × 3,007 мкм

Отсутствие понимания и учета процессов, происходящих на поверхности в присутствии адсорбата, может привести к неправильной интерпретации СТМ-изображений и некорректному использованию результатов эксперимента.

Поэтому отслеживание, систематизация и по возможности исключение механизмов возникновения артефактов, приводящих к наблюдению ложных или искаженных свойств исследуемого объекта, необходимо для определения реальной топографии поверхности и применения сканирующей туннельной микроскопии в широкомасштабных научных исследованиях.

При СТМ-сканировании скопление молекул воздушного адсорбата создает дополнительный потенциальный барьер, неоднородный на разных участках поверхности исследуемого объекта, что приводит к неравномерному распределению электронных свойств поверхности и регистрации дополнительного псевдорельефа в получаемом изображении.

Рассмотрим металлическую поверхность, на которой есть некое пятно адсорбата (рис. 2). Пусть работа выхода адсорбата равна  $\phi_a$ , а работа выхода рассматриваемого металла —  $\phi_B$ . Области с отличной от окружающей поверхности работой выхода сопровождаются "компенсирующим" электрическим полем. Оно выходит из пятна адсорбата, которое представлено в виде дипольного пласта, создающего подобную конфигурацию силовых линий. При этом на образце индуцируется поверхностный заряд.

Силы, возникающие между заряженным зондом и дипольным пластом на образце, известны как локальные электростатические силы. Вычислить локальные электростатические силы довольно сложно, во-первых, из-за нетривиальной природы электрического поля, связанного с дипольным пластом, а во-вторых, из-за того, что распределение зарядов сильно зависит от геометрии рельефа поверхности.

Нормальная компонента электрического поля  $E_z$  вдоль центральной оси  $z$  дипольного диска радиуса  $r$  с удельным дипольным моментом  $d$  равна [2]:

$$E_z = \pm 2\pi d \left[ \frac{1}{\sqrt{r^2 + z^2}} - \frac{z^2}{(r^2 + z^2)^{3/2}} \right].$$

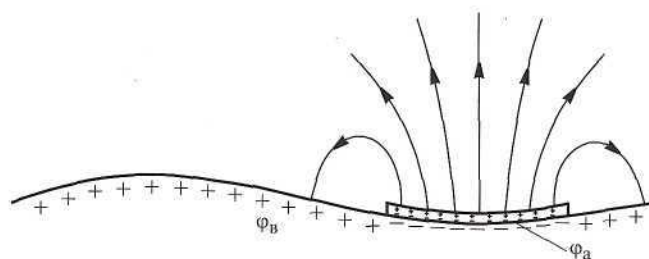


Рис. 2. Пятно адсорбата с работой выхода  $\phi_a$  на металлической поверхности с работой выхода  $\phi_B$

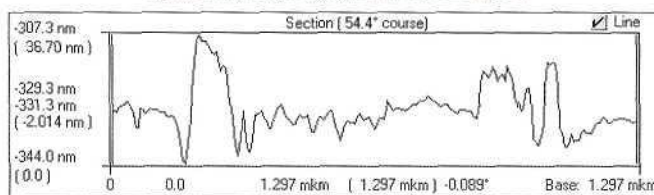
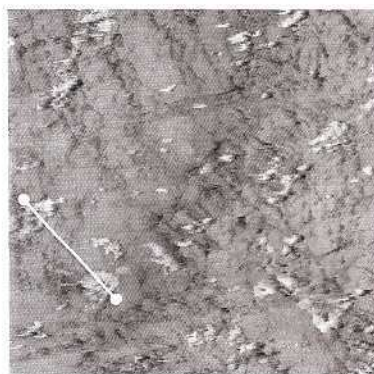


Рис. 3. Псевдорельеф на СТМ-изображении поверхности тонкой пленки Au ( $2,983 \times 2,983$  мкм), обусловленный локальными скоплениями адсорбата

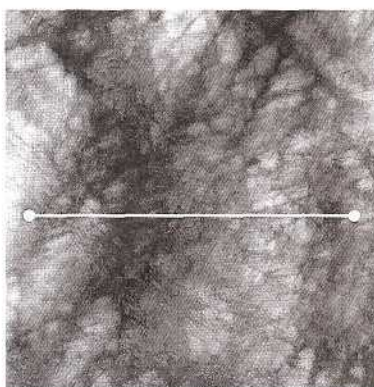


Рис. 4. СТМ-изображение поверхности тонкой пленки Pt ( $6,014 \times 6,014$  мкм), покрытой сплошным слоем адсорбата

В пределе, при большом диске адсорбата либо при большом расстоянии от пятна  $E_z \rightarrow 0$  и максимальна при  $r \approx z$ .

Поэтому в туннельной микроскопии участки с локальным относительно исследуемой области скоплением адсорбата воспроизводятся как возвышенности (рис. 3), а изображение сплошных участков сопровождается понижением рельефа относительно "чистой" поверхности (рис. 4).

В работе экспериментально разрабатывали методы удаления адсорбированного слоя молекул на рассматриваемых участках поверхности при СТМ-исследовании на примере тонких пленок Pt и Au [3]. С целью удаления адсорбата с исследуемой поверхности на выбранном участке осуществляли его многократное сканирование [4]. Данное исследование поверхности проводили при следующих параметрах: сила тока  $I = 3$  нА, напряжение  $U = 50$  мВ, шаг  $\text{Step} = 14,7$  Å, скорость  $v = 36,85$  мкм/с, число измерений в точке  $\text{Meas} = 8$  (рис. 5).

Данная методика эффективна для небольших участков поверхности до 2...3 мкм и требует значительных временных ресурсов (10...15 мин), а также может приводить к осаждению молекул адсорбата на острие зонда с последующим ухудшением разрешения изображения.

Была выдвинута гипотеза о возможности удаления адсорбата электрическим полем при кратковременном бесконтактном взаимодействии электродов СТМ в режиме значительного повышения напряжения относительно режима воспроизведения.

На рис. 6 представлены изображения участка поверхности платины до и после указанного воздействия. Последовательность операций при его получении следующая. Предварительно

проводили сканирование произвольно выбранного участка поверхности с параметрами:  $I = 3$  нА,  $U = 50$  мВ,  $\text{Step} = 14,7$  Å,  $v = 36,85$  мкм/с,  $\text{Meas} = 8$ , при положительной полярности на образце. Затем в нижней части полученного изображения была выбрана узкая (в несколько проходов зонда) область и просканирована с повышенным напряжением  $U = 1500$  мВ между зондом и объектом, скоростью  $v = 72,34$  мкм/с и шагом  $\text{Step} = 40,5$  Å. После этого вновь проводили сканирование первоначального участка в исходном режиме воспроизведения.

Эксперименты на металлизированных пленках платины и золота показали, что данная методика позволяет практически полностью удалить адсорбированный слой молекул в радиусе до 20 мкм от зоны воздействия. Это позволяет исключить искажение геометрических размеров элементов рельефа на изображении поверхности, вызываемое неоднородным распределением работы выхода электронов (рис. 7).

С помощью сильного электрического поля в межэлектродном зазоре возможна заметная поляризация молекул среды и их перестройка (например, геометрическая изомерия), а за счет диполь-дипольного взаимодействия молекул и допирующих примесей возможно образование проводящих молекулярных мостиков из адсорбата электродов, либо из жидкой диэлектрической фазы, находящейся в межэлектродном зазоре (рис. 8).

Данный эффект наглядно проявляется с увеличением площади воздействия на адсорбат (рис. 9). Наблюдается формирование поверхностных структур размером 50...100 нм, образованных поляризованными молекулами адсорбата.

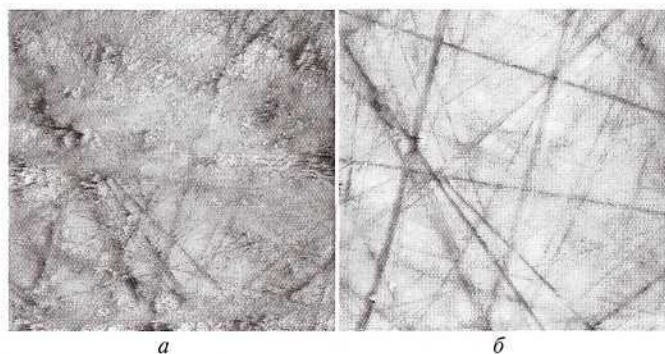


Рис. 5. Изображения поверхности тонкой пленки Pt ( $2,983 \times 2,983$  мкм), полученные при первичном СТМ-сканировании (а) и после многократного сканирования (б)

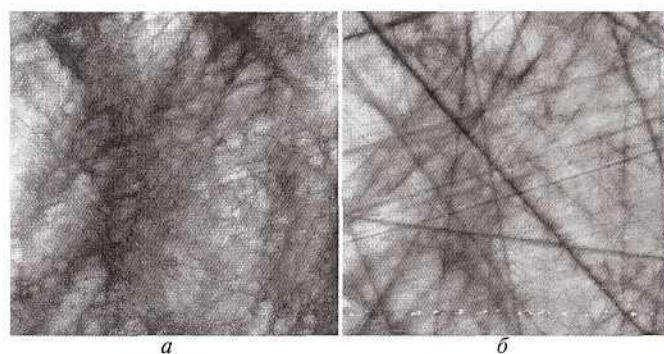


Рис. 6. Изображение поверхности тонкой пленки платины, полученное при первичном СТМ-сканировании (а) и после кратковременного воздействия с повышенным напряжением (б)

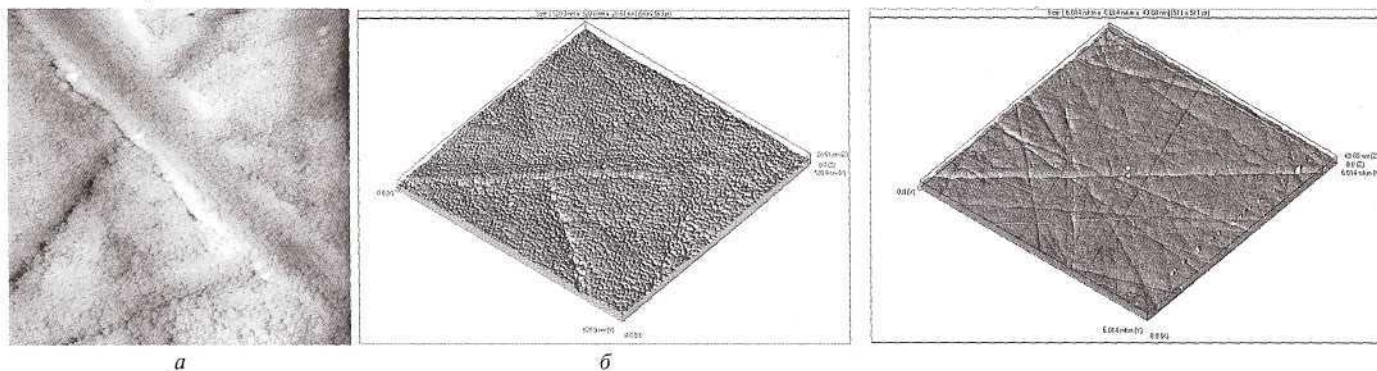


Рис. 7. СТМ-изображение поверхности двумерное (а), трехмерное (б) тонкой пленки платины после удаления адсорбата кратковременным воздействием с повышенным напряжением (520,0 нм × 520,0 нм)

Рис. 8. СТМ-изображение поверхности тонкой пленки платины после кратковременного воздействия с повышенным напряжением

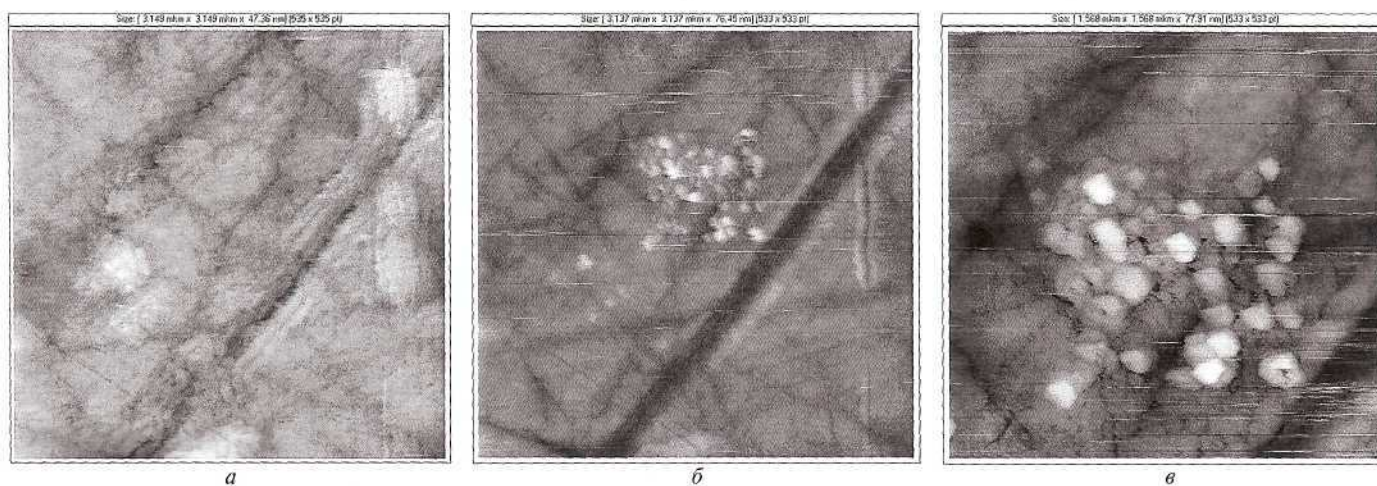


Рис. 9. Поведение адсорбата на поверхности тонкой пленки платины: а — СТМ-изображение исходной поверхности (3,149 × 3,149 мкм); б — СТМ-изображение поверхности после воздействия с параметрами:  $I = 16$  нА,  $U = 2000$  мВ, Step = 14,7 А,  $v = 18,43$  мкм/с, Meas = 16; в — скопление поляризованных молекул адсорбата после воздействия (1,568 × 1,568 мкм)

Итак, в работе экспериментально определены основные закономерности влияния воздушного адсорбата на интерпретацию СТМ-изображений: пятна адсорбата размерностью, соизмеримой с расстоянием между зондом и образцом, воспроизводятся как возвышенности, а изображение сплошных участков скопления адсорбата сопровождается понижением рельефа относительно исследуемой "чистой" поверхности.

Установлен эффект формирования локализованных центров размером 50...100 нм, образованных скоплениями поляризованных молекул адсорбата под действием сильного электрического поля в межэлектродном зазоре.

Разработана методика локального удаления воздушного адсорбата с исследуемого участка поверхности при импульсном бесконтактном взаимодействии электродов СТМ ( $I = 5$  нА,  $U = 1500$  мВ,  $v = 72,34$  мкм/с, Step = 40,5 Å),

что обеспечивает значительное улучшение качества и достоверности получаемого изображения поверхности.

Библиографический список

1. Николаевский А. В. Анализ методов сканирующей зондовой микроскопии на примере топографии поверхности тонких пленок Pt и Au // Тезисы докладов. "Научно-исследовательская конференция студентов, аспирантов и молодых специалистов МИЭМ". М.: МИЭМ, 2007. 469 с.
2. Handbook of Micro/Nanotribology / Ed. by Bhushan Bharat. 2d ed. Boca Raton etc.: CRC press, 1999. 859 с.
3. Николаевский А. В. Влияние воздушного адсорбата на достоверность изображения поверхности тонких металлизированных пленок в сканирующей туннельной микроскопии // Тезисы докладов "Научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых специалистов МИЭМ". М.: МИЭМ, 2012. С. 259.
4. Николаевский А. В., Кузькин В. И., Львов Б. Г. Локальная модификация поверхности тонкой пленки платины методом сканирующей туннельной микроскопии // Матер. науч.-техн. конф. "Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов". М.: МИСиС, 2009. С. 846–853.