

УДК 54.03; 54.084

Г. В. Штерк, Р. И. Квон, А. В. Нартова

*Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия*

*Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия*

nartova@catalysis.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЛОКАЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРЫХ ТЕЛ МЕТОДОМ ТУННЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ *

Разработана методика проведения экспериментов методом сканирующей туннельной спектроскопии на базе воздушного мультимикроскопа СММ2000Т. В качестве модельного объекта для апробации выбран монокристалл высокоориентированного пиролитического графита. Предложенная методика позволяет проводить исследование локальной неоднородности свойств поверхности. В работе показаны статистические различия вольт-амперных характеристик, записанных на террасах и ступенях на поверхности пирографита, обусловленные особенностями их строения.

Ключевые слова: сканирующая туннельная микроскопия, сканирующая туннельная спектроскопия, высокоориентированный графит.

Введение

Метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) является одним из мощных современных методов исследования морфологии и локальных свойств поверхности твердого тела [1], широко применяемых в различных областях науки и технологии. СТМ позволяет исследовать топографию поверхности металлов, полупроводников, а также тонких непроводящих пленок, органических и биологических молекул на проводящих подложках с высоким, вплоть до атомарного, разрешением. Метод работает в различных средах: вакуум, воздух или жидкость [1–3]. В основе СТМ лежит использование так называемого «туннельного тока», протекающего между проводящей поверх-

ностью и сканирующим зондом еще до контакта (на расстоянии порядка 1 нм) при приложении небольшого напряжения [1–3].

При малом напряжении¹, прикладываемом к туннельному промежутку, и в предположении, что острие зонда имеет форму полусферы с центром в точке r , а волновая функция, описывающая электронную структуру поверхности, имеет вид атомной функции s -типа, упрощенная формула для туннельного тока может быть записана в следующем виде [4; 5]:

$$I_t \sim U_t \rho_s(r, E_F) \rho_l(E_F),$$

где $\rho_s(r, E_F)$, $\rho_l(E_F)$ – плотности электронных состояний на уровне Ферми в образце и игле соответственно. Из приведенного вы-

* Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0001).

¹ Малое напряжение, прикладываемое к туннельному промежутку, – это напряжение, соответствующее линейному участку на вольт-амперных характеристиках.

Штерк Г. В., Квон Р. И., Нартова А. В. Исследование особенностей локальной проводимости поверхности твердых тел методом туннельной спектроскопии // Сибирский физический журнал. 2017. Т. 12, № 2. С. 129–137.

ражения видно, что в «топографическом режиме» ($I_t = \text{const}$) z -перемещение зонда СТМ, для которого при сканировании $\rho_t(x, y) = \text{const}$, происходит по контуру постоянной локальной плотности электронных состояний на поверхности сканируемого образца. Таким образом, данные СТМ отражают не столько топографию поверхности, сколько ее электронную структуру, определяющуюся взаимным расположением атомов [3; 4]. В случае СТМ-исследования микроскопического рельефа, например поверхности DVD диска (лабораторная работа, выполняемая студентами в рамках атомного практикума ФФ НГУ), с особенностями рельефа сотни нанометров в плоскости образца и ~ 100 нм по высоте, топография доминирует над электронными эффектами. Однако при приближении к атомарному разрешению или при сканировании поверхности, неоднородной по электронным свойствам в нанометровом или субатомном масштабе (например, металлические наночастицы на поверхности тонких оксидных пленок), вклад электронных эффектов становится существенным и может быть изучен и использован [6].

Тот факт, что СТМ-изображение несет в себе информацию как о топографии, так и об электронных свойствах поверхности, открывает дополнительные возможности, связанные с применением сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) для изучения локальных свойств поверхности [1–5]. В простейшем варианте СТС реализуется следующим образом. Фиксируя положение иглы относительно образца над выбранной областью поверхности и отключив при этом цепь обратной связи [2], разворачивая потенциал, прикладываемый к системе «зонд – образец», и регистрируя синхронно ток, протекающий через туннельный контакт, можно получить зависимость туннельного тока от этого потенциала, т. е. вольт-амперную характеристику (ВАХ) [2–5; 7].

В случае ВАХ, записанных на поверхности проводящего образца, при малых напряжениях зависимость туннельного тока линейна, и проводимость туннельного контакта определяется в основном параметрами барьера [2]. Высота этого барьера задается, прежде всего, значением туннельного напряжения, зафиксированным на момент отключения обратной связи перед записью

ВАХ, поскольку тем самым определяется величина туннельного зазора [2; 3; 7]. При очень высоких напряжениях, разворачиваемых для записи ВАХ, форма барьера будет сильно изменяться. В результате ВАХ туннельного контакта «металл – металл» нелинейна и, как правило, симметрична. Существенный вклад в туннельный ток дают также поверхностные состояния и уровни энергии, связанные с адсорбированными чужеродными атомами [2].

При проведении СТС-исследований на базе воздушного туннельного микроскопа влияние стабильности положения зонда относительно образца и состояния поверхности (накопление адсорбата или загрязнений) значительно усиливаются. Однако и такие эксперименты при определенных условиях могут обеспечить получение весьма ценной информации [8]. В частности, сопоставление кривых ВАХ, записанных в одинаковых условиях для различных участков на поверхности образца, может позволить на качественном уровне исследовать особенности локальной проводимости поверхности.

В данной работе предложена методика проведения СТС-экспериментов на приборе СММ2000Т, позволяющая проводить систематические исследования особенностей локальной проводимости поверхности образца. Возможности подхода продемонстрированы в ходе СТМ/СТС-исследования поверхности образца монокристалла высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ).

Экспериментальная часть

СТМ-эксперименты проводились на воздушном мультимикроскопе СММ2000Т (ОАО «Завод ПРОТОН-МИЭТ», Москва), имеющемся в распоряжении атомного практикума физического факультета НГУ. Блок электроники и программное обеспечение прибора модернизированы в 2013 г. В ходе модернизации была значительно повышена разрешающая способность прибора, вплоть до достижения атомарного разрешения на графите на воздухе. Метод сканирующей туннельной микроскопии реализован на данном приборе в режиме постоянного тока. В СТМ-исследовании использовались резаные Pt/Ir иглы, качество которых проверялось достижением атомарного разрешения на поверхности ВОПГ. На базе прибора

СММ2000Т в версии 2013 г. реализована методика измерения кривых ВАХ в выбранных точках на поверхности образца. Задание точек записи ВАХ осуществляется оператором на записанном СТМ-изображении. Параметры записи ВАХ задаются в управляющей программе. Для обработки СТМ-изображений использовался пакет программ Scan master (Professional scanning & analysis program for SPM), предоставленный производителем прибора СММ2000Т.

Вследствие высокой локальности методов СТМ и СТС для подтверждения достоверности и представительности полученных данных запись кривых ВАХ была выполнена в 47 точках на различных участках поверхности ВОПГ (не менее 5 измерений ВАХ на каждую точку).

В качестве модельной системы для развития методики исследования локальной проводимости поверхности твердых тел был выбран монокристалл ВОПГ (SPI supplies / Structure Probe, Inc, США). Качество образца SPI-1 соответствует сорту ZYA (т. е. наивысшего качества). Подготовка чистой поверхности монокристалла осуществлялась отслаиванием верхнего слоя с использованием клейкой ленты. Процедура проводится непосредственно перед проведением СТМ / СТС-измерений. Данный способ позволяет получать чистую атомарно-гладкую поверхность высокоориентированного графита, стабильную на воздухе и пригодную для проведения СТМ-экспериментов вплоть до достижения атомарного разрешения.

ВОПГ является весьма удобным объектом для исследования методом СТМ [1; 8–10], поскольку атомарное разрешение может быть достигнуто на воздухе. Поверхность ВОПГ представляет собой протяженные террасы (0001), перемежающиеся моно- и полиатомными ступенями – обрывами атомных слоев, высота которых кратна межплоскостному расстоянию $3,35 \text{ \AA}$ [11] (рис. 1). Структура террас и ступенек определяет как различие локальных электронных свойств поверхности, так и топографические особенности, хорошо проявляющиеся в СТМ. Можно ожидать, что кривые ВАХ, записанные на террасах и у краев ступеней, будут различаться. Это делает ВОПГ весьма ценной моделью для постановки методики исследования локальных свойств поверхности методом СТС. В свою очередь, появление такой методики существенно расширит

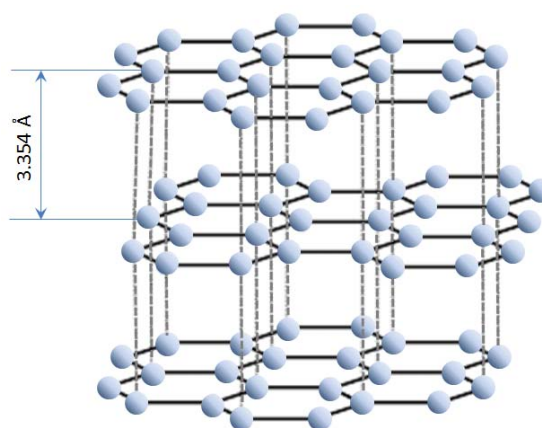


Рис. 1. Структура графита

возможности имеющегося оборудования и позволит перейти от рутинных измерений к исследовательским задачам, представляющим как фундаментальный, так и практический интерес.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведено типичное СТМ-изображение поверхности высокоориентированного графита, полученное на приборе СММ2000Т. Хорошо видны протяженные террасы, пересекающиеся моно- и полиатомными ступеньками.

Основной проблемой при проведении СТМ-экспериментов на воздухе является наличие дрейфа – неконтролируемого смещения зонда относительно поверхности образца. Частичным решением данной проблемы является стабилизация системы после подвода и достижения туннельного контакта, которая обычно занимает порядка 30–40 мин. Однако и после стабилизации за время записи скана (10–20 мин) взаимное смещение зонда относительно образца вследствие дрейфа может составлять десятки нанометров.

В случае ВОПГ протяженность областей неоднородности поверхностных свойств, связанных со моноатомными ступеньками, составляет доли нанометров, а в случае полиатомных ступенек – до единиц нанометров. Принимая во внимание дрейф, попадание на ступеньку в ходе выбора точек записи ВАХ на уже записанном скане является событием достаточно случайным. Для преодоления данной проблемы в рамках представленной работы предлагается сле-

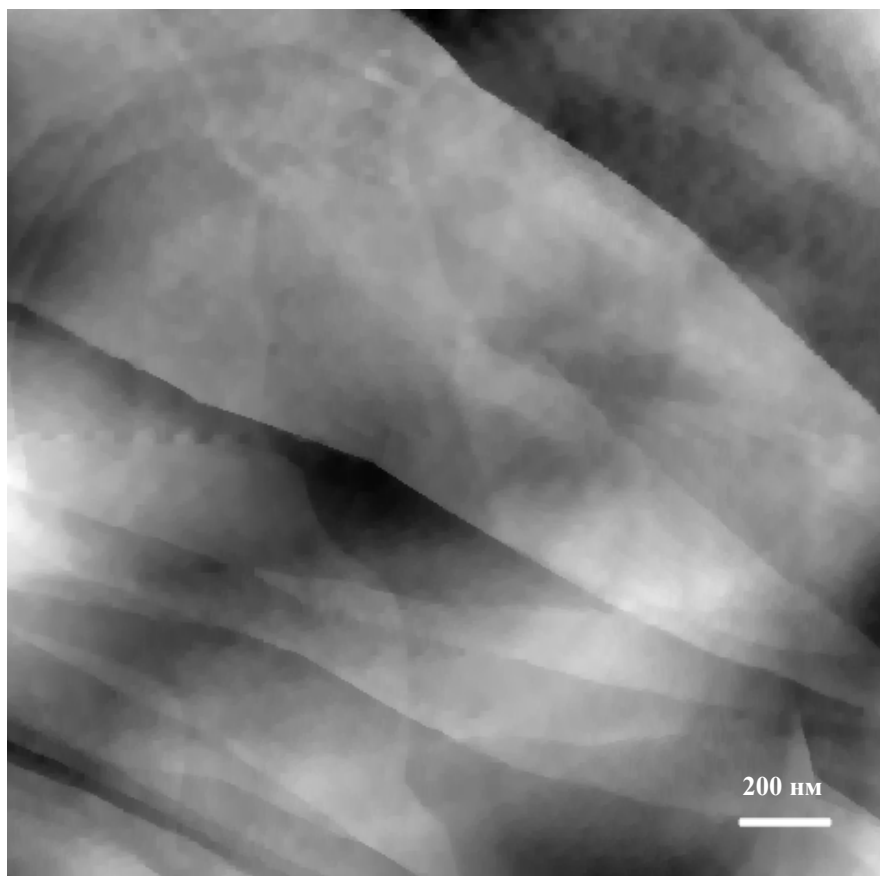


Рис. 2. СТМ-изображение поверхности ВОИГ.
Область сканирования 2×2 мкм. Параметры сканирования:
туннельный ток $I_t = 5,0$ нА, туннельное напряжение $U_t = 0,75$ мВ

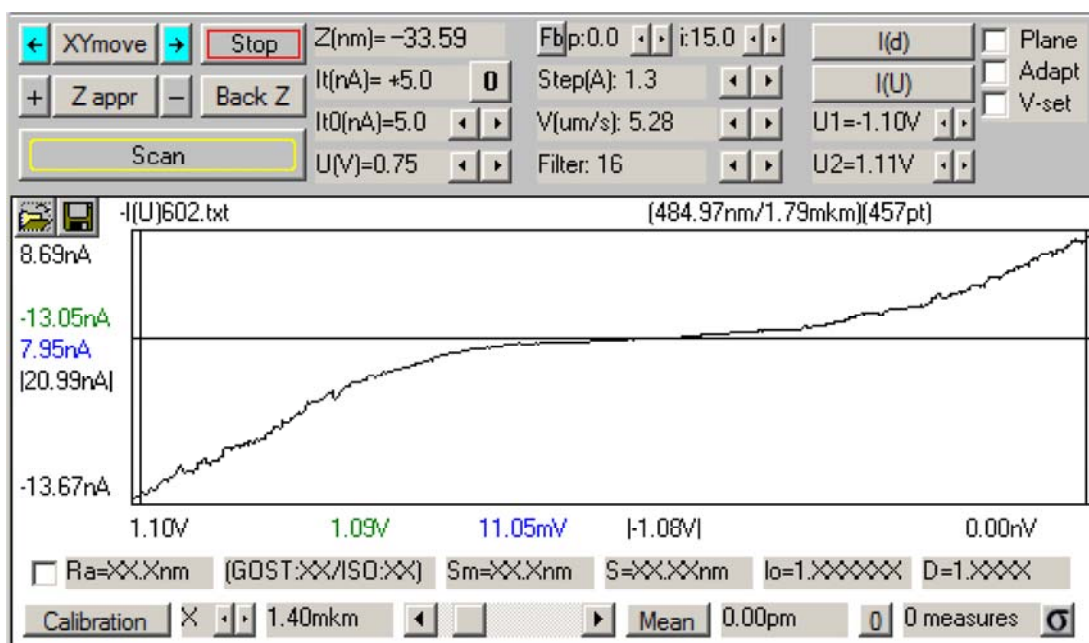


Рис. 3. Панель управления микроскопом CMM2000T с записанной ВАХ

дующий алгоритм проведения СТМ / СТС-исследования.

1. Записывается обзорный скан поверхности образца (область сканирования 2×2 мкм). Выбирается наиболее перспективная область (в случае ВОПГ – протяженные террасы с хорошо оформленными ступеньками) (см. рис. 2).

2. Записывается детализированный участок поверхности (область сканирования 500×500 нм).

3. Запускается повторное сканирование той же области в момент прохождения участка, перспективного для записи ВАХ, сканирование останавливается.

4. Сразу же после остановки сканирования задается точка записи ВАХ на ступени, проводится последовательная запись кривых ВАХ в выбранной точке (от 5 до 15 измерений на точку). С учетом реакции оператора вся процедура занимает не более 20 с.

5. Выбирается точка записи ВАХ на террасе в отдалении от ступенек, проводится запись ВАХ в выбранной точке (от 5 до 15 измерений на точку).

6. Запускается новое СТМ-сканирование той же или новой области на поверхности образца, и повторяется описанная выше процедура записи ВАХ.

Предложенная процедура минимизирует влияние дрейфа при выборе точки для записи ВАХ. Запись кривых ВАХ на ступеньках и террасах проводится в одинаковых условиях. На рис. 3 приведена панель управления микроскопом СММ2000Т с заданными параметрами сканирования, параметрами записи ВАХ, а также с примером записанной вольт-амперной характеристики. На рис. 4–6 приведены примеры применения предложенного алгоритма для записи ВАХ на поверхности ВОПГ.

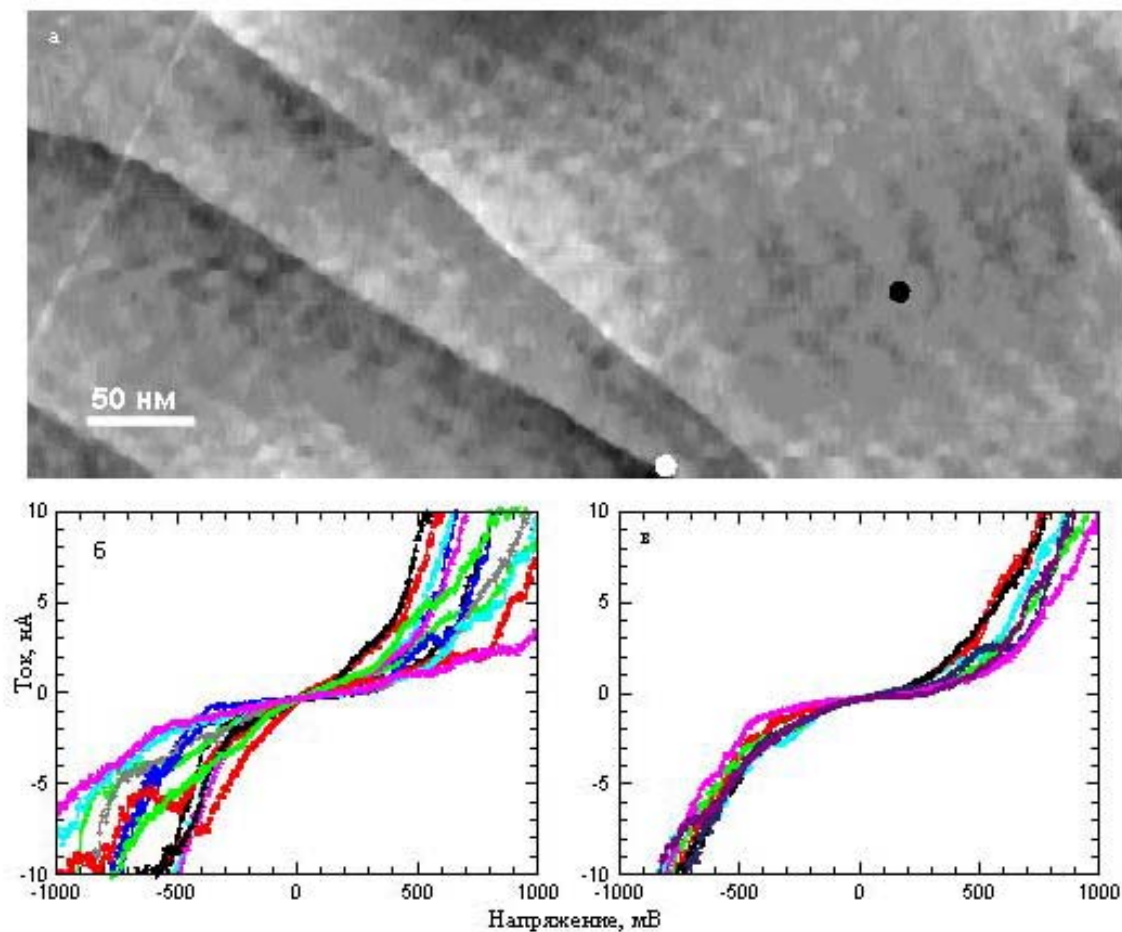


Рис. 4. СТМ-изображение поверхности ВОПГ, точка 1 (а) (область сканирования 529×227 нм); параметры сканирования: $I_t = 5,0$ нА, $U_t = 0,75$ мВ; \circ – позиция записи ВАХ на ступеньке; \bullet – позиция записи ВАХ на террасе); ВАХ, записанные на ступеньке (б) и на террасе (в)

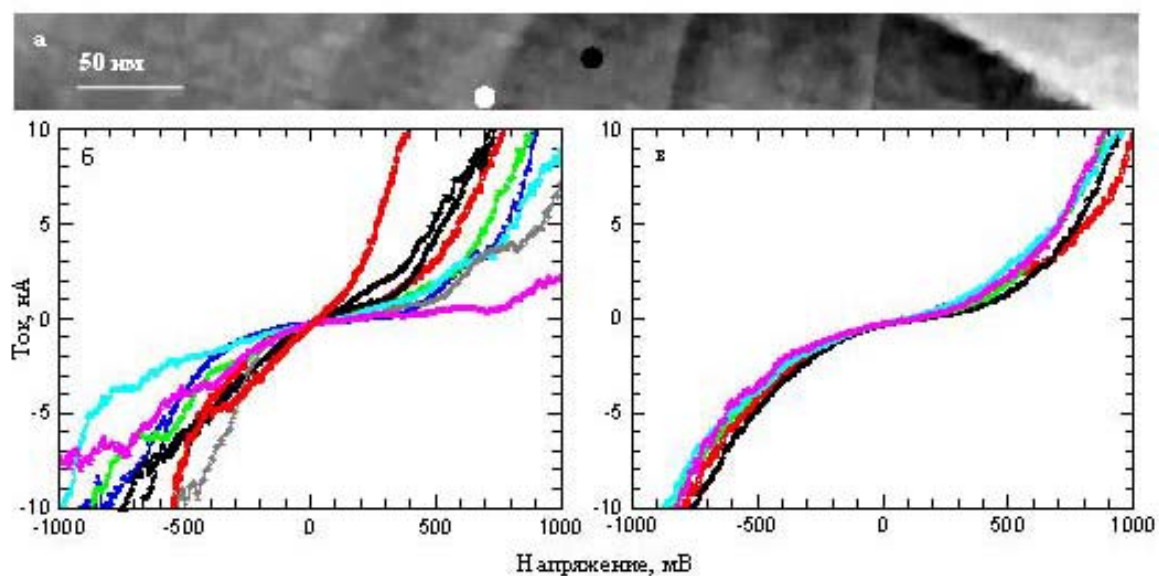


Рис. 5. СТМ-изображение поверхности ВОПГ, точка 2 (а) (область сканирования 528×45 нм); параметры сканирования $I_t = 5,0$ нА, $U_t = 0,75$ мВ; \circ – позиция записи ВАХ на ступеньке; \bullet – позиция записи ВАХ на террасе); ВАХ, записанные на ступеньке (б) и на террасе (в)

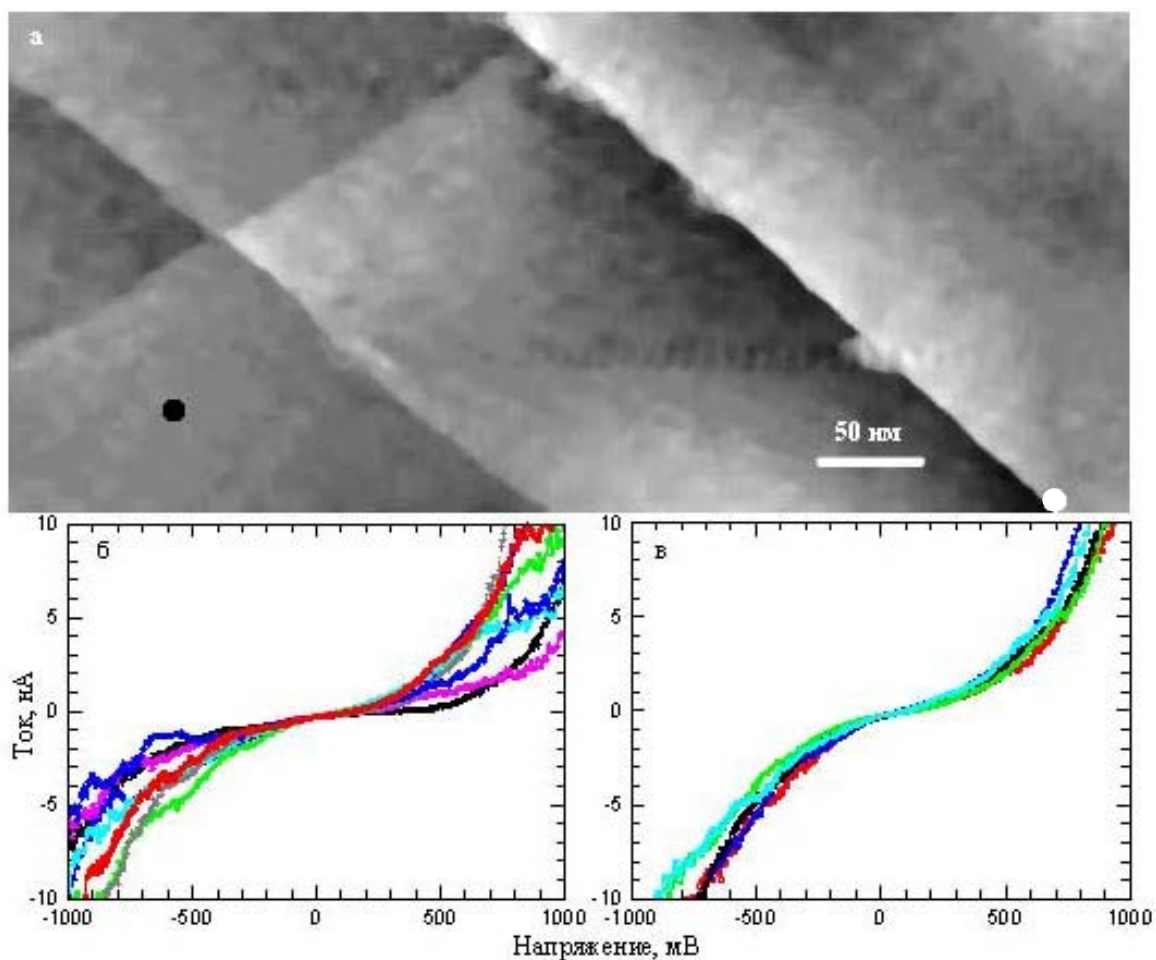


Рис. 6. СТМ-изображение поверхности ВОПГ, точка 3 (а) (область сканирования 533×241 нм); параметры сканирования: $I_t = 5,0$ нА, $U_t = 0,75$ мВ; \circ – позиция записи ВАХ на ступеньке; \bullet – позиция записи ВАХ на террасе); ВАХ, записанные на ступеньке (б) и на террасе (в)

Видно, что кривые ВАХ, записанные на террасах пирографита (см. рис. 4, б; 5, б; 6, б), воспроизводятся от измерения к измерению достаточно хорошо для экспериментов, выполненных на воздухе. Уровень «шума», связанный с аппаратными возможностями прибора, достаточно низок: отношение сигнал / шум для ВАХ, записанных на террасах, лучше, чем $\sim 10^3$ при среднем уровне $\sim 10^5$. Некоторое расхождение кривых, записанных в одной точке на поверхности террас, определяется тепловыми колебаниями кончика зонда относительно образца, а также влиянием адсорбата, всегда присутствующего на поверхности как образца, так и иглы на воздухе.

Расхождение же кривых ВАХ, записанных в районе ступенек (см. рис. 4, в; 5, в; 6, в), значительно, что вполне ожидаемо, и сильно превосходит эффекты, связанные с условиями сканирования (среда, стабильность системы «зонд – образец»). Экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния «зонд – образец» в случае значительного перепада высот у края ступеньки усиливает эффекты, обусловленные тепловыми колебаниями в системе или дрейфом. Однако только колебаний зонда относительно образца недостаточно для объяснения характера раскрытия «веера» кривых ВАХ, а также изменения симметрии вольт-амперных характеристик и наличия «тонкой структуры» ВАХ (сложной формы кривых или их «зашумленности») (см. рис. 4–6). Электрическая проводимость монокристалла высокоориентированного графита в направлении, параллельном базисной плоскости, близка к металлической, а в перпендикулярном направлении в сотни раз меньше, чем у металлов [10]. Формирование ступеньки связано с обрывом химических связей в плоскости (0001), а следовательно, с разрушением системы электронного сопряжения, обеспечивающей высокую проводимость углеродных слоев. Обрывы слоев, формирующие ступеньки, терминируются функциональными группами, образующимися как на стадии роста кристалла, так и за счет взаимодействия с окружающей средой. Кроме того, ступеньки являются особыми местами на поверхности пирографита, благоприятными для взаимодействия с компонентами окружающей среды с образованием плотного адсорбционного слоя. Вероятнее всего, слабо контролируемый

перенос адсорбированных частиц в зазоре «зонд – образец» при развертке напряжения является причиной появления «тонкой структуры» на вольт-амперных кривых, записанных на ступенях.

Особенности ступенек (такие как локальные измерения проводимости за счет обрыва химических связей, образование функциональных групп и наличие адсорбата, подвижного в туннельном зазоре в ходе записи ВАХ) и приводят к разнообразию ВАХ, зарегистрированному в ходе СТС-экспериментов. Достоверность полученных данных и, как следствие, применимость предложенного алгоритма, подтверждены статистически на основе анализа 47 точек на различных участках поверхности ВОПГ.

В ходе систематического совместного СТМ / СТС-исследования поверхности ВОПГ на основе сопоставления ВАХ, записанных на террасах, была обнаружена следующая закономерность. Максимальное расхождение «веера» ВАХ наблюдается в самом начале проведения экспериментов (в течение первого часа после подвода), что, вероятно, связано с нестабильностью системы после подвода и достижения туннельного контакта (см. рис. 4, 5). По мере стабилизации системы возрастает воспроизводимость ВАХ (см. рис. 5). При увеличении времени эксперимента (более двух часов от момента отслаивания ВОПГ, т. е. подготовки свежей поверхности) некоторое расхождение ВАХ на террасах опять начинает проявляться вследствие постепенного накопления адсорбата на поверхности². Данный процесс не оказывает существенного влияния на кривые ВАХ, записанные на ступенях. Вероятно, это связано с высокой активностью ступеней в адсорбционном процессе, вследствие чего формирование плотного адсорбционного слоя происходит на них значительно быстрее.

Таким образом, запись ВАХ на террасах ВОПГ (иначе говоря, на заведомо однородной по своим свойствам поверхности) может служить критерием, позволяющим оце-

² Время, за которое произойдет формирование плотного слоя адсорбата на поверхности, зависит от внешних условий, в частности от влажности воздуха в лабораторной комнате. В зимний период и при работающем центральном отоплении воздух в помещении достаточно сухой, что является благоприятным фактором для проведения СТМ-экспериментов на воздухе.

нить качество зонда, чистоту поверхности и стабильность системы.

В случае проведения исследований локальной неоднородности свойств поверхности для нивелирования влияния внешних факторов сравнению подлежат только кривые ВАХ, записанные в ходе одного эксперимента, максимально приближенные по времени. Выводы делаются на основе сопоставления статистически значимого массива данных.

Заключение

В работе предложена методика проведения экспериментов методом сканирующей туннельной спектроскопии на базе воздушного мультимикроскопа СММ2000Т, имеющегося в распоряжении атомного практикума ФФ НГУ. Предложенная методика позволяет проводить исследование локальной неоднородности свойств поверхности. Возможности подхода продемонстрированы с использованием в качестве модельной системы кристалла высокоориентированного пиролитического графита. В работе показаны статистические различия вольт-амперных характеристик, записанных на террасах и ступенях на поверхности пирографита. Наблюдаемые особенности объясняются различиями в строении террас и ступеней.

Предложенная методика может быть рекомендована как для выполнения лабораторных, курсовых и дипломных работ студентами ФФ НГУ, так и для проведения научно-исследовательских работ по изучению методом сканирующей туннельной спектроскопии неоднородности свойств поверхности твердых тел, таких как поверхностные низкоразмерные гетероструктуры, модельные каталитические системы с наночастицами металлов, нанесенными на поверхность планарных носителей, и т. д.

Список литературы

1. *Guntherodt H.-J., Wiesendanger R.* Scanning tunneling microscopy I. General principles and applications to clean and adsorbate-covered surface. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1992. 246 p.

2. *Миронов В. Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2005. 144 с.

3. *Бурмасов В. С., Дубов Д. Ю., Иванцевский М. В., Климкин В. Ф., Мадирбаев В. Ж., Мешков О. И., Нартова А. В., Нестеренко И. Н., Поступаев В. В., Старостина Е. В., Титов А. Т., Топорков Д. К., Фатеев Н. В.* Атомная физика: Учеб. пособие. Новосибирск, 2013. 440 с.

4. *Шайхутдинов Ш. К., Кочубей Д. И.* Исследования гетерогенных каталитических систем и их моделей методом сканирующей туннельной микроскопии // Успехи химии. 1993. Т. 62, № 5. С. 443–453.

5. *Kuk Y., Silverman P. J.* Scanning tunneling microscope instrumentation // Rev. Sci. Instrum. 1989. Vol. 60, № 2. P. 165–180.

6. *Нартова А. В., Квон Р. И., Вовк Е. И., Бухтияров В. И.* Методические аспекты проведения СТМ-измерений образцов с неоднородной проводимостью поверхности – модельных нанесенных металлических катализаторов на оксидных носителях // Изв. РАН. Серия физическая. 2005. Т. 69, № 4. С. 524–528.

7. *Nartova A. V., Bukhtiyarov A. V., Kvon R. I., Bukhtiyarov V. I.* The model thin film alumina catalyst support suitable for catalysis-oriented surface science studies // Appl. Surf. Sci. 2015. Vol. 349. P. 310–318.

8. *Васильев С. Ю., Денисов А. В.* Особенности туннельно-спектроскопических измерений в конфигурации воздушного сканирующего туннельного микроскопа // Журнал технической физики. 2000. Т. 70, вып. 1. С. 100–106.

9. *Nartova A. V., Kvon R. I.* Model Ag/HOPG and Ag/Alumina Catalysts: STM and XPS Study // Chemistry for Sustainable Development. 2003. Vol. 11. P. 209–214.

10. *Бухтияров В. И., Нартова А. В., Квон Р. И., Просвирин И. П., Сорокин А. М., Бухтияров В. И.* Применение методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии для изучения модельных катализаторов // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. Т. 22. С. 591–602.

11. Химическая энциклопедия: В 5 т. / Под ред. И. Л. Кнунянц и др. М.: Сов. энцикл., 1988. Т. 1: А – Дарзана. 623 с.

G. V. Shterk, R. I. Kvon, A. V. Nartova

*Institute of Catalysis SB RAS
15 Acad. Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

*Novosibirsk State University
2 Pirogov Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

nartova@catalysis.ru

**TUNELING SPECTROSCOPY STUDY
OF THE LOCAL CONDUCTIVITY FEATURES
OF THE SOLID STATE SURFACE**

The procedure of the scanning tunneling spectroscopy experiments on the base of air multi-microscope SMM2000T is developed. Highly oriented pyrolytic graphite single crystal was chosen as model sample. Proposed approach allows investigation of the local nonuniformity of the surface properties. The statistical confirmed difference of volt-ampere curves recorded over pyrolytic graphite terrace and steps determined by the structure features is shown.

Keywords: scanning tunneling microscopy, scanning tunneling spectroscopy, highly oriented pyrolytic graphite.