

PACS numbers: 07.79.Cz, 07.79.Lh, 42.62.Hk

# Исследование с помощью сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии поверхностей, модифицированных ионными и лазерными пучками

А.А. Бухараев

## 1. Введение

Сканирующие туннельные (СТМ) и атомно-силовые микроскопы (АСМ) находят все более широкое применение для исследования поверхности. Это обусловлено целым рядом уникальных достоинств СТМ и АСМ, к которым следует отнести трехмерное отображение поверхности, высокое пространственное разрешение (вплоть до атомного), которое удается получать не только в сверхвысоком вакууме, но и на воздухе, возможность проведения исследований как в вакууме, так и в жидкой или газообразной среде, наконец, работа в режиме сканирующей туннельной спектроскопии (СТС), которая позволяет получать данные о распределении электронных характеристик на поверхности твердых тел.

СТМ дают возможность исследовать поверхность проводящих сред. Однако к результатам, получаемым с помощью СТМ в атмосфере, нужно относиться с известной осторожностью, поскольку на них сильное влияние оказывают адсорбированные слои, покрывающие поверхность на воздухе [1, 2]. В отличие от СТМ, с помощью АСМ можно получать с высоким разрешением трехмерное изображение поверхности как проводящих, так и непроводящих сред, однако пока невозможно изучать с таким же разрешением, как у СТМ, распределение вдоль поверхности электронных характеристик.

В докладе представлены полученные в группе туннельной микроскопии Казанского физико-технического института РАН результаты СТМ- и АСМ-исследований модификации лазерным излучением поверхностей Si и кварцевого стекла, предварительно подвергнутых ионной бомбардировке.

Значительное внимание уделено особенностям СТМ-исследований на воздухе, в частности влиянию природных и индуцированных электрическим полем иглы СТМ адсорбированных слоев на СТМ/СТС-данные. Кроме того, часть исследований посвящена искажениям в СТМ- и АСМ-изображениях поверхности, обусловленным конечными размерами иглы СТМ или АСМ, и способам их устранения.

Основными задачами работы были: оценка степени достоверности СТМ/АСМ-данных и разработка методов, снижающих или устраняющих возможные искажения в отображении поверхности, изучение процессов, происходящих на имплантированной поверхности при мощном импульсном лазерном воздействии, с точки зрения пригодности данных сред для записи и хранения оптической информации с высокой плотностью.

Объекты исследования были выбраны не случайно. Известно, что при определенных режимах ионной имплантации поверхностный слой Si аморфизуется, в результате чего коэффициент оптического поглощения Si в области 1 мкм возрастает с  $10^2$  до  $10^4$  см<sup>-1</sup>. Аналогичный эффект наблюдался нами ранее [3] при

имплантации оптических стекол ионами металлов. Коэффициент оптического поглощения бесцветного оптического стекла в видимой и УФ-областях спектра возрастал после ионной бомбардировки до  $10^5$  см<sup>-1</sup>. В последнем случае увеличение коэффициента поглощения связано с образованием в имплантированном слое металлических частиц размерами от 5 до 100 нм [3].

При импульсном лазерном воздействии на такие среды большая часть энергии выделяется в тонком имплантированном слое с высоким коэффициентом поглощения, что обуславливает их высокую чувствительность к световому излучению и перспективность использования в качестве сред для записи оптической информации [4].

## 2. Экспериментальные особенности исследования поверхности СТМ- и АСМ-методами

Проведенные нами исследования показали [1, 2], что одним из основных условий получения с помощью СТМ- или СТС-методов достоверных данных о микротопографии и электронных свойствах Si является обеспечение туннельного контакта между иглой СТМ и поверхностью Si. Такой контакт при работе СТМ на воздухе можно создать за счет специальной многоступенчатой пассивации, включающей удаление оксидного слоя и загрязняющих поверхность углеводородов, насыщение активных химических связей поверхностных атомов Si водородом [1]. Гидрогенизированная поверхность Si не окисляется на воздухе в течение нескольких часов, однако под действием электрического поля иглы СТМ возможна депассивация поверхности и интенсивное осаждение адсорбатов из воздуха на поверхность Si и на иглу СТМ. Это приводит к значительному ухудшению

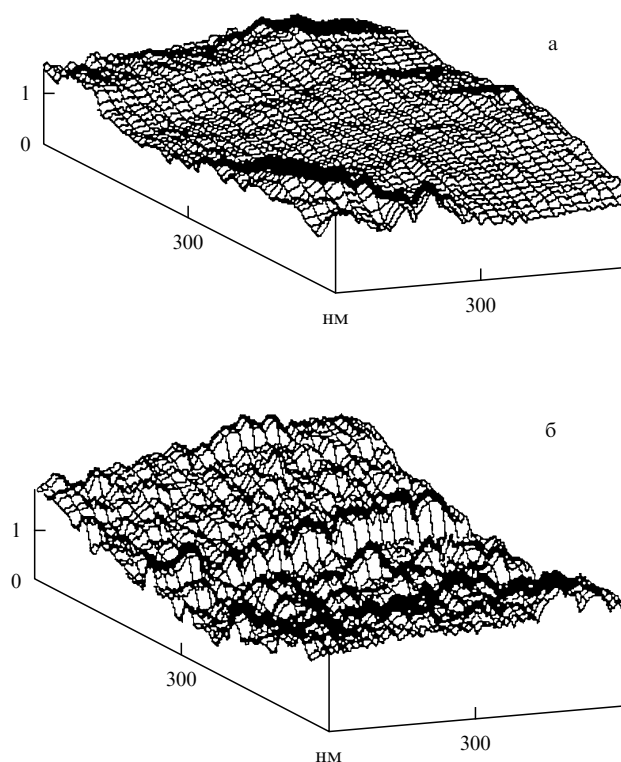


Рис. 1. СТМ-изображение поверхности Si, полученное непосредственно после пассивации (а), после 40 мин экспозиции на воздухе (б) в электрическом поле иглы СТМ

качества СТМ-изображения вследствие изменения механизма транспорта электронов (рис. 1). Как показали специально проведенные нами исследования [1, 2], одним из механизмов, который позволяет удовлетворительно объяснить перенос электронов между иглой СТМ и поверхностью Si, покрытых адсорбированными из воздуха молекулами воды и углеводов, является надбарьерная эмиссия Шоттки. Основной метод контроля за механизмом проводимости в зазоре игла СТМ–поверхность и качеством очистки поверхности от загрязняющих ее адсорбатов — регистрация тока СТМ при изменении расстояния игла–поверхность [1, 2]. Предотвратить стимулированную адсорбцию можно, проводя СТМ-измерения в атмосфере чистых нейтральных газов.

Пассивация поверхности Si происходит и при высокодозовой имплантации ионов группы железа [5]. Сформированный имплантацией тонкий поверхностный слой силицидов металлов защищает Si от окисления, что позволяет получать качественные СТМ-изображения даже после нескольких лет хранения образцов на воздухе.

После ионного или лазерного воздействия поверхность имеет, как правило, развитую микроструктуру, при этом размер сформированных неровностей может быть сравнимым с размерами иглы СТМ или АСМ. Поскольку СТМ- и АСМ-изображения являются, по существу, сверткой изображений поверхности и зондирующей иглы, это приводит к значительным отклонениям экспериментальных изображений поверхности от реальных. В связи с этим возникает задача оценки искажений в СТМ- и АСМ-изображениях, обусловленных конечными размерами зондирующей иглы. Компьютерное моделирование получения изображений показало, что, зная реальную форму иглы СТМ/АСМ, можно оценить достоверности изображений поверхностей с развитым микрорельефом [6].

Наиболее интересным представляется осуществление деконволюции полученного изображения, т.е. решение задачи, обратной свертке изображений иглы и поверхности. При этом, зная первоначально реальную форму иглы (например, из данных электронной микроскопии), можно существенно приблизить экспериментальное изображение поверхности к реальному. Или же наоборот, используя образец с заранее сформированными на нем неровностями заданной формы и размеров, получить изображение реальной иглы АСМ, которой проводилось сканирование. Узнав таким образом форму и размеры иглы, можно затем исследовать поверхности с неизвестным рельефом и устранять методом деконволюции искажения в АСМ-изображениях поверхности.

Нами предложен оригинальный метод компьютерной деконволюции [7], который позволяет существенно уменьшить искажения, обусловленные формой иглы АСМ/СТМ, а также, используя образцы с заданным микрорельефом, получить изображение кончика иглы зонда. На рис. 2 приведен пример компьютерной реализации этого метода для случая получения изображения полусферического выступа на поверхности при сканировании ее иглой АСМ пирамидальной формы. Хорошо видно, что после деконволюции откорректированное АСМ-изображение (рис. 2в) значительно ближе к оригиналу. Предположив, что размеры полусферы на поверхности известны, этим же методом можно из изображения, представляющего собой свертку изображений полусферического выступа и иглы АСМ (рис. 2б), извлечь

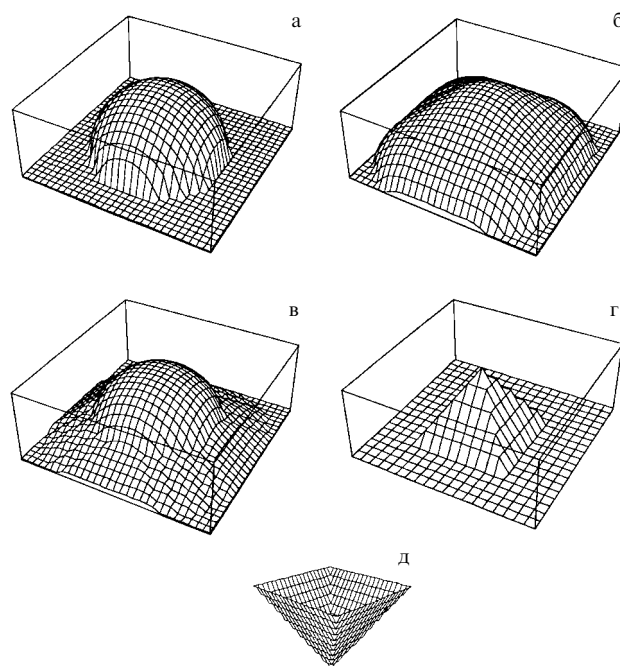


Рис. 2. Компьютерная корректировка искажений АСМ-изображения полусферического выступа и определение формы иглы АСМ методом деконволюции: (а) исходная поверхность, (б) ее АСМ-изображение, (в) АСМ-изображение, откорректированное методом деконволюции, (г) изображение иглы АСМ, полученное из изображения (б) методом деконволюции, (д) форма иглы, использованной при получении АСМ-изображения (б)

изображение кончика иглы АСМ (рис. 2г). При выполнении условия соприкосновения иглы при сканировании со всеми точками поверхности данный метод позволяет полностью устранить искажения, связанные с конечными размерами и формой иглы [7].

Конструкция использованного СТМ, который был создан в группе туннельной микроскопии КФТИ, описана в [8, 9]. Отличительной его особенностью является возможность получения одновременно с одного и того же участка поверхности изображения рельефа в режиме постоянного тока и распределения электронных характеристик. В последнем случае при сканировании в каждой из  $128 \times 64$  точек поверхности на 100 мс разрывается обратная связь СТМ и в течение 50 мс регистрируется вольт-амперная характеристика (ВАХ), отражающая электронные свойства участка Si под иглой СТМ. Для обеспечения необходимого быстродействия ВАХ отображаются с помощью интегрального параметра  $Q = \int |I(V)| dV$ . Как показано в [8, 9], увеличение параметра  $Q$  соответствует возрастанию проводимости поверхностного слоя полупроводника за счет рекристаллизации аморфизованного кремния при нагреве и электроактивации внедренной при имплантации примеси. Изображение, характеризующее распределение проводимости вдоль поверхности, получается так же, как обычное СТМ-изображение в режиме постоянного тока, только вместо величины  $Z$ , характеризующей высоту рельефа в данной точке, откладывается соответствующее этой точке значение параметра  $Q$ .

Атомно-силовой микроскоп Р4-SPM, разработанный фирмой "Нанотехнология — МДТ" (г. Зеленоград), использовался для получения изображений поверхности как кремния, так и кварцевого стекла.

Периодические структуры были получены с помощью импульсного рубинового лазера двухлучевым голографическим методом [10]. При одновременном однократном воздействии в течение 10 нс двух когерентных лазерных пучков на поверхности образца формировалось интерференционное световое поле. В периодически модулированном по интенсивности световом поле происходил пространственно неоднородный нагрев поверхности, который сопровождался неоднородным плавлением, испарением или рекристаллизацией, в результате чего интерференционная картина сохранялась после прекращения действия импульса в виде периодического рельефа или периодического изменения поверхностной проводимости.

В качестве образцов использовались пластины монокристаллического кремния Si (111) КЭФ-4,5, имплантированные ионами  $\text{Sb}^+$  с энергией 30 кэВ и при дозах имплантации выше порога аморфизации, и полированные пластины оптического кварцевого стекла, которые имплантировались ионами  $\text{Fe}^+$  (40 кэВ,  $4 \times 10^{17}$  ион  $\times \text{см}^{-2}$ ). Перед СТМ-измерениями образцы Si очищались и пассивировались методом гидрогенизации в атмосфере сухого азота, описанным в [1].

### 3. Микротопография и электронные свойства поверхности имплантированных полупроводников и стекло после импульсного интерференционного лазерного воздействия

В результате воздействия на имплантированный Si или стекло импульсного интерференционного светового поля на их поверхностях формировались, как правило, одномерные субмикронные периодические структуры (решетки), период которых хорошо согласуется с известным выражением  $d = \lambda / [2 \sin(\alpha/2)]$ , где  $\lambda$  — длина волны лазерного излучения, а  $\alpha$  — угол между падающими на поверхность лучами [9].

Сравнение СТМ- и СТС-изображений показало, что при плотности энергии более  $1 \text{ Дж см}^{-2}$  на Si регистрируются СТС-изображения решеток с высотой профиля около 40 нм, однако заметных изменений величины параметра  $Q$  на этом участке поверхности не наблюдается. По-видимому, в этом случае происходит испарение Si на значительную глубину и полная рекристаллизация всей поверхности, что приводит к формированию микро-рельефа с практически постоянной проводимостью вдоль поверхности. При плотности около  $1 \text{ Дж см}^{-2}$  обычно наблюдались одновременно СТМ- и  $Q$ -изображения периодических структур, причем выступы на СТМ-изображении соответствовали участкам с высокой проводимостью. Наконец, при плотности падающего излучения менее  $1 \text{ Дж см}^{-2}$  на СТМ-изображении решетка практически не наблюдалась, в то время как на  $Q$ -изображении отчетливо проявлялась структура с периодом 0,9 мкм [10]. В последнем случае, по нашему мнению, происходило не испарение Si, а локальная рекристаллизация аморфного поверхностного слоя Si в местах пучностей энергии светового поля (так называемый интерференционный лазерный отжиг). Поскольку плотность аморфизованного имплантацией Si лишь на 2–3% меньше, чем кристаллического Si, рекристаллизация 20-нанометрового аморфного слоя не должна приводить к формированию заметного микрорельефа.

В центральной части некоторых решеток, сформированных голографическим способом на поверхности Si,

наблюдались двумерные периодические структуры, зарегистрированные с помощью как АСМ, так и СТМ [10]. При СТМ-измерениях они проявлялись наиболее отчетливо как изменение параметра  $Q$  (рис. 3), период таких решеток в 2 раза меньше, чем аналогичных одномерных решеток. Подобные двумерные структуры известны уже достаточно давно [11]. Считается, что они образуются за счет интерференции падающей электромагнитной волны и возбуждаемой ею поверхностной электромагнитной волны (ПЭВ), характерной для металлов (предполагается, что при плавлении под действием лазерного луча полупроводники переходят в металлическое состояние). Существуют и другие модели, объясняющие формирование лазерным излучением таких двумерных структур [11].

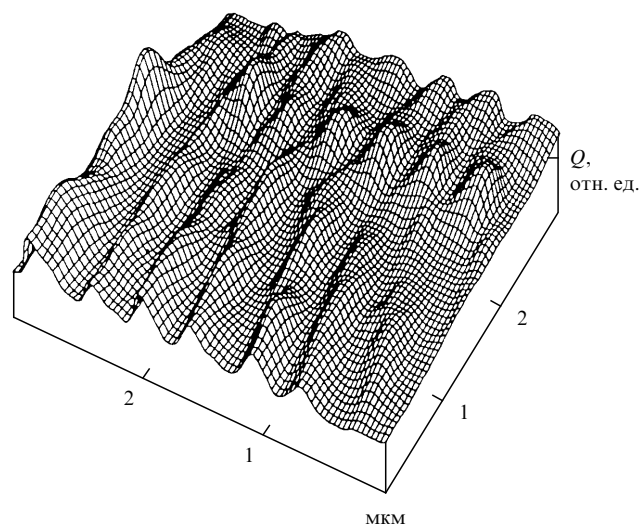


Рис. 3. СТС-изображение в виде параметра  $Q$  проводимости поверхности имплантированного Si после интерференционного импульсного лазерного отжига

Локальное изменение коэффициентов поглощения и отражения при испарении на заданную глубину лежит в основе бинарной записи информации сфокусированным до 0,8–1 мкм лазерным лучом при изготовлении оптических дисков памяти. Высокая механическая и химическая стойкость сформированной имплантацией металлической гранулированной пленки, захороненной в поверхностном слое стекла, делает ее весьма перспективной для этой цели [4]. Однако не ясно, какова разрешающая способность такой регистрирующей среды, так как распределенные случайно центры оптического поглощения (металлические частицы Fe) могут достигать в диаметре нескольких десятков нанометров, что приводит к неоднородному испарению имплантированного поверхностного слоя. Формируя путем интерференционного лазерного испарения периодическую субмикронную структуру на поверхности имплантированного стекла, можно оценить разрешающую способность такой регистрирующей среды. На рис. 4 приведены полученные с помощью АСМ изображения решеток, сформированных на поверхностях имплантированных Si и кварцевого стекла. Из сравнения этих изображений видно, что хотя из-за неоднородного испарения поверхностного слоя стекла, насыщенного частицами металла, качество решетки на нем заметно

хуже, чем на Si, все же можно и на стекле формировать решетки с периодом до 1 мкм. Это означает, что разрешающая способность такой регистрирующей среды достигает 1000 штр/мм, этого вполне достаточно для использования ее в качестве матрицы при тиражировании лазерных дисков памяти.

#### 4. Выводы

Контролируя с помощью СТМ качество очистки и пассивации поверхности химически активных сред, можно и при измерениях на воздухе получать достоверные данные о микротопографии и электронных характеристиках поверхности.

Современные методы компьютерной обработки данных позволяют существенно снизить искажения в изображениях поверхности, вызванные конечными размерами и формой игл СТМ и АСМ.

Благодаря своему высокому пространственному разрешению СТМ и АСМ позволяют изучать тонкие детали взаимодействия света с поверхностью, в частности исследовать влияние размеров центров оптического поглощения на формирование субмикронного периоди-

ческого микрорельефа поверхности при ее локальном лазерном испарении.

Использование СТС-измерений дало возможность визуализировать одно- и двумерные периодические изменения проводимости поверхностного слоя Si, сформированные импульсным интерференционным лазерным отжигом.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства науки и технической политики Российской Федерации (проект 143/57/4) и Академии наук Татарстана (проект 04-12/95).

#### Список литературы

1. Бухараев А А и др. *Поверхность* (12) 69 (1994)
2. Bukharaev A A et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **13** 1274 (1995)
3. Бухараев А А и др. *ФТТ* **33** 1018 (1991)
4. А.с. 1231818 СССР *Патентный бюлл. Изобретения* (18) 256 (1995)
5. Бухараев А А и др. *Письма в ЖТФ* **16** 8 (1990)
6. Бухараев А А *Заводская лаборатория* (10) 15 (1994)
7. А.с. 4916118 СССР *Патентный бюлл. Изобретения* (44) 171 (1992)
8. Bukharaev A A et al. *Phys. Stat. Sol. A* **131** 79 (1992)
9. Бухараев А А и др. *Поверхность* (4) 104 (1993)
10. Бухараев А А и др. *Оптик. и спектр.* **79** 417 (1995)
11. Ахманов С А и др. *УФН* **147** 675 (1985)

PACS numbers: 76.30.-v, 76.30.Lh

#### ЭПР-исследование поведения плотности состояний и эффективной константы связи в $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , допированном Sr или Ba

В.Е. Катаев, Ю.С. Грезнев, Б.З. Рамеев,  
Е.Ф. Куковицкий, Г.Б. Тейтельбаум,  
М. Бройер, Н. Кнауф

Очевидно, что для верификации уже существующих и построения новых теорий высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) чрезвычайно важно определить экспериментальные соотношения, которые связывали бы параметры, характеризующие электронные свойства нормального состояния ВТСП-соединений с характеристиками их сверхпроводящего (СП) состояния. В частности, несомненный интерес представляет изучение взаимосвязи плотности состояний носителей тока на уровне Ферми  $N(E_F)$  и температуры перехода в СП-состояние  $T_c$  при различных уровнях концентраций носителей тока  $n$  в системе. Этой задаче посвящено проведенное в настоящей работе исследование методом ЭПР на примесных ионах  $\text{Gd}^{3+}$  электронных свойств соединения  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  при различных уровнях его допирования стронцием или барием, в результате которого на основе полученных зависимостей  $N(E_F)$  и  $T_c$  от  $n$  удалось проанализировать поведение эффективной константы связи  $\lambda$  носителей тока при различном характере и степени допирования лантанного металлооксида [1, 2].

Известно [3], что спиновая релаксация локализованных магнитных моментов в металлах определяется, в основном, обменным взаимодействием с электронами проводимости (так называемый корринговский механизм [5]). Это проявляется в характерной линейной зависимости ширины линии ЭПР  $\Delta H$  от температуры,

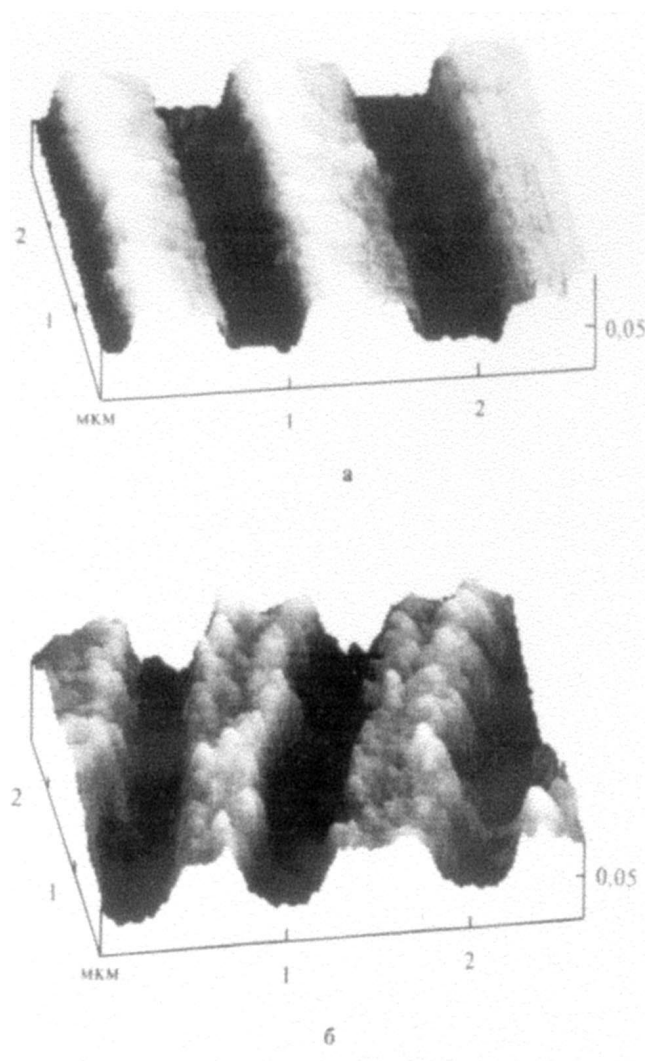


Рис. 4. АСМ-изображение одномерных периодических структур на поверхности имплантированного Si (а) и стекла (б), сформированных импульсным интерференционным лазерным испарением