

Эмиссионная проекционная микроскопия диэлектрических образцов со сверхвысоким пространственным разрешением

Б. Н. Миронов, Д. А. Лапшин, С. К. Секацкий, В. С. Летохов

Институт спектроскопии РАН, 142190 Троицк Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 13 июля 2001 г.

Экспериментально реализован метод получения эмиссионных проекционных изображений непроводящих острий со сверхвысоким пространственным разрешением. Бессканирующим методом получено изображение острия стеклянного микрокапилляра с пространственным разрешением не хуже 20 нм.

PACS: 72.20.-i, 79.70.+q

Методы автоэлектронной и автоионной микроскопии (в английской литературе – Field Emission/Ion Microscopy) позволяют получать изображения металлических и полупроводниковых острий со сверхвысоким пространственным разрешением (несколько нанометров для автоэлектронной версии и ангстремы, “рутинное одноатомное разрешение”, для автоионной версии), что дает уникальные возможности для исследований в физике поверхности, нанотехнологии и т.д. (см., например, [1]). Принцип их работы основывается на существовании в окрестности таких острий радиального электрического поля, направляющего (проецирующего) на детектор эмиттируемые электроны или ионы. При этом увеличение микроскопа M определяется отношением расстояния острие – детектор L к радиусу кривизны острия r :

$$M = L/\chi r, \quad (1)$$

и для субмикронных острий может достигать нескольких миллионов. (Здесь χ – численный коэффициент, обусловленный отличием геометрии микроскопа от идеального случая сферического конденсатора, который для реального прибора находится в диапазоне 1.5–2 [1].)

Достаточно давно были высказаны соображения о том, что для физической реализации самого проекционного принципа получения изображений хорошая проводимость острий не является принципиальной. Равновесное распределение поверхностных зарядов для случая изолирующих острий совпадает или, во всяком случае, близко к тому, что характерно для проводников. Здесь также может формироваться радиальное проецирующее электрическое поле, и, следовательно, получение эмиссионных изображений высокого пространственного разрешения представляется вполне возможным, если достигнута сверхвысокая чувствительность, позволяющая работать с очень малыми эмиссионными токами, и обеспечено

разумно быстрое восполнение эмиттируемого заряда. Тем не менее, несмотря на эти теоретические предпосылки и уже отмечавшуюся возможность наблюдения (термо)полевой электронной эмиссии из полупроводников с очень низкой проводимостью и диэлектриков (см., например, [2–4]), данные о наблюдении эмиссионных изображений изолирующих острий с высоким пространственным разрешением в литературе отсутствуют, и вопрос о возможности получения таких изображений остается открытым. О наблюдении эмиссионного изображения диэлектрических острий с высоким пространственным разрешением, не хуже 20 нм, сообщается в данном Письме.

В качестве исследуемых образцов были использованы стандартные микрокапилляры фирмы World Precision Instruments, Германия (кварцевое стекло с удельным сопротивлением $\rho = 10^{16} - 10^{18} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [5]), имеющие внешний диаметр отверстия для эжекции жидкостей 2 мкм и 100 нм, а также аналогичные микрокапилляры с диаметром 2 мкм, изготовленные из стекла типа Pyrex ($\rho \cong 2 \cdot 10^{14} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [5]) в Институте биофизики РАН (Пушино). Такой выбор, наряду с очевидной интересной для построения изображений структурой образцов, диктовался также и тем, что подобные микрокапилляры используются в качестве активных элементов (проб) в быстроразвивающейся сканирующей оптической микроскопии ближнего поля (см., например, [6]) и рассматриваются в качестве наиболее подходящих проб для реализации недавно предложенного нами метода оптической микроскопии ближнего поля, базирующегося на резонансном диполь-дипольном возбуждении или тушении флуоресценции образца [7, 8]. Указанные микрокапилляры серебряной пастой клеились к электроду, на который подавался потенциал U , и помещались в камеру лазерного проекционного эмиссионного микроскопа, подробно описанного ранее [9].

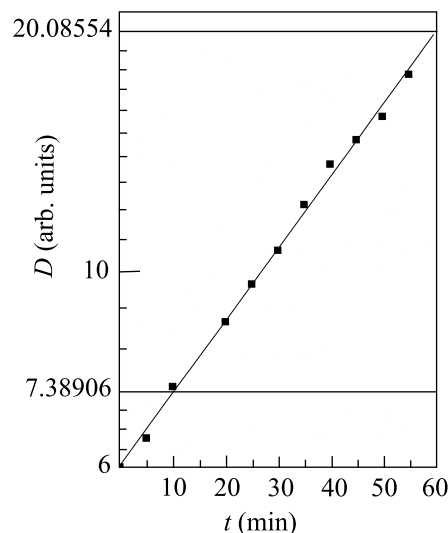


Рис.1. Эмиссионные изображения острий стеклянных микрокапилляров из кварцевого стекла с диаметром канала 2 мкм, получаемые через указанное время после переключения потенциала. Типичное время сбора одного изображения – 5 мин. На графике в логарифмическом масштабе приведена зависимость размера изображения от времени. На некоторых изображениях в центре отверстия видна относительно яркая эмиссионная область. Подобные области наблюдались иногда (особенно часто сразу после установления рабочего потенциала) и объясняются, по-видимому, спорадическим выбросом электронов и других заряженных частиц из капилляров

Микрокапилляры ориентировались перпендикулярно к поверхности детектора (микроканальная пластина + фосфорный экран, диаметр рабочей зоны 28 мм, изготовлен в России); изображение на выходе детектора снималось высокочувствительной ТВ камерой и обрабатывалось специализированным процессором Аргус-50 (Хамамацу Фотоникс К.К., Япония). Расстояние от острия до детектора L было, по сравнению с нашими предыдущими работами, уменьшено с 10–12 см до 6 см, чтобы ослабить увеличение микроскопа и позволить видеть целое изображение острия микрокапилляра на детекторе.

Серия последовательно получаемых при потенциале $U = -4$ кВ изображений острия микрокапилляра с внешним диаметром отверстия 2 мкм приведена на рис.1. (Непосредственно до начала регистрации изображений образец в течение примерно 1 ч вы-

держивался под потенциалом +5 кВ.) Видно, что, во-первых, на всех изображениях четко наблюдается отверстие и, во-вторых, с большой постоянной времени $t \cong 500 - 1500$ с возрастает коэффициент увеличения микроскопа. Динамика этого возрастания проиллюстрирована на графике к рис.1. Отметим, что последнее (“квазистационарное”) изображение близко к тому, которого следовало бы ожидать, исходя из стандартного (характерного для проводящих острий) увеличения автоэлектронного микроскопа (1) и размера экрана.

Указанная динамика может быть проинтерпретирована следующим образом. В результате длительного выдерживания образца под положительным потенциалом в системе устанавливается близкое к электростатически равновесному распределение зарядов. Смена потенциала нарушает это равновесие, и систе-

ма начинает эволюционировать к новому равновесному положению. При этом через нее течет небольшой электрический ток, происходит также и внешняя электронная эмиссия, создающая на детекторе изображение острия микрокапилляра. Особенности этого изображения (прежде всего коэффициент увеличения) определяются текущим (нестационарным) распределением потенциала и, в конце концов, по мере достижения равновесия, мы получаем близкую к обычной “металлическую” картину сверхвысокого пространственного разрешения.

Большинство диэлектрических образцов обладают небольшой “остаточной” объемной проводимостью $\rho \leq 10^{15}$ Ом·см, уже достаточной для разумно быстрого установления зарядового равновесия в системе и обеспечения необходимого потенциала на острие, как это было нами ранее продемонстрировано при исследовании лазерных проекционных фотоэлектронных и фотоионных изображений LiF и стеклянных острий [9, 10]. Полное сопротивление образца конической формы с углом ϑ и радиусом кривизны острия r в этом случае дается формулой

$$R = \rho / \pi r \operatorname{tg} \vartheta, \quad (2)$$

а для оценки времени установления равновесия может быть использовано максвелловское время релаксации $t_M \cong \rho \epsilon \epsilon_0$. Для $\rho = 10^{15}$ Ом·см $t_M \approx 500$ с; отметим, что как раз для стекла типа пирекс отмечалось хорошее соответствие экспериментально измеренного времени установления поверхностного потенциала (1.5 мин) и максвелловского времени (1.7 мин) [11]. Из поданного на острие потенциала U в несколько киловольт заметная часть ΔU может тратиться на поддержание тока через образец, но при этом потенциал острия $U - \Delta U$ все еще будет достаточен для реализации полевой эмиссии электронов и формирования радиального проецирующего поля. Для характерных величин $\Delta U = 1$ кВ и тока ~ 300 электронов в секунду (более чем достаточного для построения изображений) мы получаем максимально допустимое сопротивление в $\sim 3 \cdot 10^{19}$ Ом, что при $r = 1$ мкм, $\operatorname{tg} \vartheta \sim 0.1$ и дает ранее приведенную оценку $\rho \leq 10^{15}$ Ом·см [9].

Коэффициент увеличения микроскопа M зависит от величины падения потенциала на образце (от отношения величин ΔU и $U - \Delta U$). Это обстоятельство (что коэффициент увеличения микроскопа M для неидеально проводящих образцов меньше, чем его значение для металлических острий и зависит от распределения потенциала на образце) ранее уже отмечалось в практике автоэлектронной микроскопии (см., например, обсуждение вопроса о зависимости

величины наблюдаемых автоэмиссионных изображений полупроводниковых острий от потенциала образца и глубины проникновения поля в [12]). В работе [13] был предложен новый метод расчета электрических полей подобных систем при наличии ненулевого падения потенциала на образце (когда поверхность эмиттера более не является эквипотенциальной) и непосредственным расчетом было продемонстрировано, что коэффициент M быстро увеличивается по мере уменьшения ΔU , то есть по мере приближения распределения зарядов к той, что характерна для металла. Это позволяет качественно объяснить динамику появления эмиссионных изображений рис.1 – по мере движения системы к зарядовому равновесию коэффициент увеличения микроскопа растет.

Возможность наблюдения фотоэлектронных изображений еще лучших изоляторов, для которых объемная проводимость уже не позволяет достичь наблюдаемых времен установления зарядового равновесия и объяснить наличие достаточного потенциала на острие (например, кварцевого стекла), связана, на наш взгляд, с процессами поверхностной проводимости. Известно, что для очень хороших изоляторов поверхностная проводимость обычно заметно превосходит объемную (см., например, [11, 14–16]), а динамика установления поверхностного потенциала существенно более сложна (и, как правило, гораздо более быстра), чем это следовало бы из простых моделей объемной проводимости (см., например, [11, 14, 17] и цитируемые там ссылки). Для ПММА, например, эти времена различались более чем на порядок: 15 мин и 2.6 ч, соответственно [11]. Что касается кварца и стекла, то уже в первых работах по наблюдению динамики исчезновения поверхностных зарядов на поверхностях изоляторов методами атомно силовой микроскопии было показано, что для кварца время перераспределения локального заряда по поверхности составляет лишь несколько минут и иногда даже секунд, несмотря на его очень низкую проводимость [18]. Отметим также, что процессы поверхностной проводимости приобретают особенно важное значение для самых острых образцов, так как полное сопротивление образца в данном случае весьма слабо (логарифмически) зависит от радиуса кривизны острия:

$$R = \frac{\rho_s}{2\pi \operatorname{tg} \vartheta} \ln R_0/r. \quad (3)$$

Здесь ρ_s – удельная поверхностная проводимость (измеряемая в омах), а R_0 – радиус образца в месте закрепления его на металлический электрод. Как следует из вышеприведенных оценок, удельной поверхностной проводимости $\sim 2 \cdot 10^{18}$ Ом, характерной

ным разрешением, базирующаяся на последовательном сборе и анализе эмиссионных изображений, регистрируемых по мере приближения системы к зарядовому равновесию. Пространственное разрешение метода определяется теми же факторами, что и для обычного случая автоэмиссионных исследований проводящих образцов (разбросом энергии эмиттируемых электронов) [1], и имеет примерно ту же величину.

Эффективность метода лучше всего иллюстрируется рис.2а, где приведено эмиссионное изображение острия микрокапилляра из кварцевого стекла с диаметром отверстия в 100 нм. Анализ таких объектов нельзя провести ни с помощью обычного оптического микроскопа, ни (без напыления металла, что делает капилляр более непригодным для разрабатываемого метода оптической микроскопии ближнего поля [7, 8] и ряда других приложений) с помощью электронного микроскопа. Для сравнения на рис.2б приведено полевое эмиссионное изображение такого же острия, покрытого методом ионного распыления слоем золота в 5 нм толщиной. Видно, что качество и увеличение обоих изображений вполне сравнимы друг с другом.

Рис.2. (а) Эмиссионное изображение острия стеклян-ного микрокапилляра из кварцевого стекла с радиусом отверстия 100 нм, полученное при потенциале $U = -4$ кВ. (б) Эмиссионное изображение аналогичного острия, покрытого слоем золота толщиной 5 нм методом ионного распыления

для множества диэлектриков [11, 14–16], уже достаточно для наблюдения эмиссионных изображений.

Определенную роль могут играть также особенности взаимодействия поверхностей острий с атомами (ионами) остаточного газа и модификация проводимости в сильных электрических полях. В настоящее время мы проводим дополнительные эксперименты по выяснению этих обстоятельств.

Таким образом, экспериментально реализована методика получения эмиссионных изображений непроводящих острий со сверхвысоким пространствен-

1. T. T. Tsong, *Atom-Probe Field Ion Microscopy*, Cambridge Univ. Press, New York, 1990.
2. P. G. Borzyak, A. F. Yatsenko, and L. S. Miroshnichenko, *Phys. Status Solidi* **14**, 403 (1966).
3. V. M. Efimov, V. A. Kolosov, and S. P. Sinita, *Phys. Status Solidi (a)* **49**, 217 (1978).
4. C. Schonenberger and S. F. Alvarado, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3162 (1990).
5. E. B. Shand, *Glass Engineering Handbook*, McGraw Hill, New York, 1958.
6. A. Lewis and K. Lieberman, *Nature* **351**, 214 (1991).
7. С. К. Секацкий и В. С. Летохов, *Письма в ЖЭТФ* **63**, 311 (1996).
8. S. K. Sekatskii, G. T. Shubeita, M. Chergui et al., *ЖЭТФ* **117**, 885 (2000).
9. V. N. Konopsky, S. K. Sekatskii, and V. S. Letokhov, *Appl. Surf. Sci.* **94/95**, 148 (1996).
10. С. К. Секацкий, *ЖЭТФ* **112**, 1273 (1997).
11. H. T. M. Haenen, *J. Electrostatics* **1**, 173 (1975).
12. G. N. Fursey and N. V. Egorov, *Phys. Stat. Solidi* **32**, 23 (1969).
13. S. K. Sekatskii, *Ultramicroscopy* **73**, 245 (1998).
14. G. M. Sessler, *Electrets*, Topics in Applied Physics, Vol. 33, Springer, Berlin, 1980.
15. А. В. Дмитриев и С. С. Чанг, *ЖТФ* **36**, 547 (1966).
16. M. I. Landstass and K. V. Ravi, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1391 (1989).
17. H. J. Wintle, *J. Appl. Phys.* **81**, 2682 (1997).
18. J. E. Stern, B. D. Terris, H. J. Mamin, and D. Rugar, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2717 (1988).