

УДК 621.315.592

Сканирующие туннельные микроскопия и спектроскопия аморфного углерода

Обзор

© В.И. Иванов-Омский, А.Б. Лодыгин[¶], С.Г. ЯстребовФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получен 11 мая 2000 г. Принят к печати 11 июня 2000 г.)

Важнейшими методами исследования поверхности аморфного алмазоподобного углерода являются сканирующие туннельные микроскопия и спектроскопия. В настоящем обзоре рассмотрены работы, посвященные исследованию с помощью туннельного микроскопа топографии и электронных свойств поверхности пленок аморфного алмазоподобного углерода, а также сопутствующие исследования, такие как зондовые исследования полевой эмиссии из аморфного углерода и туннельная микроскопия металл-углеродных наноконструкций.

1. Введение

Интерес к аморфному алмазоподобному углероду (diamond-like carbon, DLC) не утихает уже более десяти лет. Пленки аморфного углерода изначально привлекали внимание исследователей благодаря высокой механической прочности, химической стойкости, твердости и прозрачности в широкой области спектра [1]. Это позволяло рассматривать пленки DLC как материал для создания универсального покрытия. Кроме того, пленки DLC интересны как объекты, содержащие спонтанно возникающие наноразмерные особенности.

Во второй половине 1990-х годов было выяснено, что пленки DLC перспективны еще и как материал для холодных катодов благодаря низкому порогу полевой эмиссии [2]. Уникальные свойства аморфного углерода связываются с особенностями его мезоскопического строения (см., например, [3]). Пленки аморфного углерода, *a*-C, а также гидрированного аморфного углерода, *a*-C:H, состоят из двух встроенных друг в друга фаз — алмазоподобной, характеризующейся *sp*³-гибридизацией атомов углерода, тетраэдрической структурой и большой (до 4 эВ) запрещенной зоной, и графитоподобной, состоящей из фрагментов графитовых плоскостей и искаженных фрагментов наподобие частей молекулы фуллере-на. Последняя фаза характеризуется *sp*²-гибридизацией углерода, сравнительно высокой электропроводностью и запрещенной зоной, которая невелика или вообще отсутствует в зависимости от размеров кластера. Двухфазная модель аморфного углерода была построена в 1987 г. Робертсоном и О'Рейлли [4].

Характерный размер кластеров каждой фазы составляет единицы нанометров [5]. Поэтому для изучения структуры аморфного алмазоподобного углерода особенно важны методы, способные исследовать топографию и электронную структуру вещества с нанометровым и субнанометровым пространственным разрешением. К таким методам как раз и относятся сканирующие туннельные

микроскопия и спектроскопия. Однако высокое сопротивление аморфного углерода долгое время не позволяло уверенно использовать для его изучения эти методы.

2. Сканирующая туннельная микроскопия аморфного углерода

Первым исследованием аморфного алмазоподобного углерода с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) можно, по-видимому, считать работу [6]. В этой работе использовался СТМ, измерения на котором проводились в воздушной среде. В качестве исследуемого материала выступали пленки толщиной от 100 до 300 Å, напыленные магнетронным методом в атмосфере аргона на металлические подложки.

Как правило, туннельный микроскоп работает либо в режиме постоянной высоты, когда игла движется приводом над поверхностью образца и измеряется туннельный ток при постоянном напряжении, или же используется режим постоянного туннельного тока, когда цепь обратной связи СТМ с помощью пьезопривода поддерживает расстояние от иглы до поверхности таким, чтобы измеряемый туннельный ток был равен наперед заданной величине. В работе [6] поверхность исследовалась в обоих режимах. Сопротивление туннельного перехода составляло $2 \cdot 10^6$ Ом, причем авторы работы [6] отмечают, что значительная часть этого сопротивления может приходиться на саму пленку. На некоторых из полученных ими фотографий не наблюдалось никаких признаков структуры, что, по-видимому, свидетельствовало об их высоком сопротивлении, не позволявшем использовать метод СТМ. Однако на ряде образцов удалось достичь атомного разрешения и непосредственно наблюдать строение поверхности пленки *a*-C. Одна из полученных в режиме постоянной высоты фотографий приведена на рис. 1. В правой части изображения можно выделить связанные 6- и 5-членные кольца. Расстояния между атомами в кольцах составляют 1.3–1.6 Å, что соответствует межатомному расстоянию для углерода при различных

[¶] E-mail: lodygin@pop.ioffe.rssi.ru



Рис. 1. STM-изображение пленки *a*-C, полученное при напряжении смещения 20 мВ в режиме постоянной высоты. Размер показанной области $28 \times 12 \text{ \AA}^2$ [6].

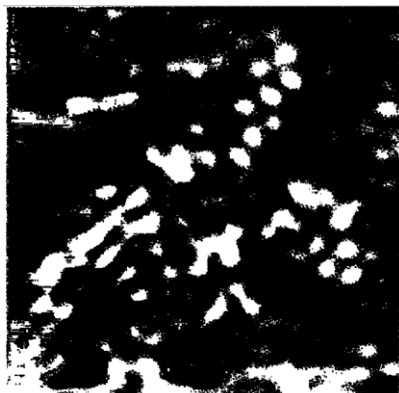


Рис. 2. STM-изображение пленки *a*-C, полученное в режиме постоянного тока. Размер показанной области $40 \times 40 \text{ \AA}^2$ [6].

типах связи. 5-членные кольца являются достаточно устойчивой конфигурацией sp^3 -гибризованного углерода, так как валентный угол в них (108°) близок к тетраэдрическому (109.5°). Такие кольца могут образовываться как на самой поверхности, так и в газовой фазе еще до осаждения. Последнее подтверждается масс-спектрометрическими данными, опубликованными в [7]. В левой части рис. 1 наблюдается искаженная шестиугольная конфигурация, представляющая собой графитовый домен размером $\sim 15 \text{ \AA}$. Светлые области на изображении соответствуют π -связям, так как энергия электрона в π -связанном состоянии углерода ближе всего к уровню Ферми. Авторы отмечают, что наблюдаемая ими картина (виден каждый атом углерода) свидетельствует о локализованных по Кекуле π -связях, что характерно для небольших полициклических углеводородов. Для сравнения можно сказать, что на STM-изображении поверхности кристаллического графита виден только каждый второй атом (см. [8]). Этот эффект вызывается межплоскостными связями в графите, и его отсутствие говорит об отсутствии слоистой структуры, характерной для графита [8].

Отсутствие дальнего порядка на фотографиях подтверждает, что наблюдаемая картина обусловлена именно структурой пленки, а не паразитным многократным отображением единственной особенности.

На рис. 2 приведено STM-изображение, полученное в работе [6] в режиме постоянного тока 10 нА при напряжении смещения +20 мВ, области с шестиугольной симметрией и характерным для графита межатомным расстоянием 1.42 \AA , по размерам не превышающей 15 \AA . В правой и в верхней частях рис. 2 наблюдается другой интересный объект: домены с шестиугольной симметрией и межатомным расстоянием $\sim 2.5 \text{ \AA}$, что соответствует плоскости (111) в алмазе. Таким образом, на поверхности аморфного алмазоподобного углерода присутствуют как графитоподобные, так и алмазоподобные фрагменты. Помимо вышеуказанного, авторам работы [6] удалось обнаружить регулярные структуры с шагом $2.7 \times 4.5 \text{ \AA}$, что соответствует реконструированной поверхности 1×2 алмаза (111). Такая реконструкция характерна для алмаза, если свободные связи на его поверхности не насыщены водородом, и экспериментально наблюдалась в кристаллическом алмазе с помощью STM [9].

В работе [10] исследовано влияние температуры подложки на структуру пленки *a*-C. Как и в работе [6], для получения пленок *a*-C использовался магнетрон на постоянном токе. Авторам также удалось добиться атомного разрешения. На рис. 3 показаны STM-изображения пленок [10], выращенных при температурах 450 и 30°C . На поверхности пленок наблюдаются графитовые домены размером 20–40 \AA . Повышение температуры подложки приводит к смещению равновесия в сторону образования sp^2 -гибризованных кластеров и повышению регулярности их структуры. То, что на STM-изображениях графитовых нанокластеров наблюдается каждый атом графита, а не каждый второй, связывается авторами работы [10] с особенностями упаковки графитового домена. В то время как в монокристалле графита соседние плоскости смещены друг относительно друга и образуют порядок АВАВ, в пленках аморфного углерода, по-видимому, присутствует нанокристаллит, в котором плоскости расположены точно одна под другой (порядок АААА). Это одна из форм так называемого турбостратического графита (turbostratic graphite) [11]. Авторы работы [12] получили на пленках DLC, приготовленных электронным испарением графита, несколько меньшие кластеры — 15 \AA .

В работах [13,14] было проведено STM-исследование поверхности DLC, полученного разложением метана в плазме высокочастотного разряда. Разрешение было ниже, чем в двух вышеупомянутых работах [6,10], но при этом авторы работы [13] исследовали большую площадь образца. В целом поверхность DLC была плоской, однако на ней присутствовали наноразмерные особенности в виде холмов размером 40–60 \AA (рис. 4). Существование подобных особенностей на поверхности ряда пленок DLC подтверждается исследованиями при помощи сканирующего микроскопа атомных сил (AFM) [15–17]. Однако существуют пленки и без подобных особенностей, например, наблюдавшиеся авторами работы [18].

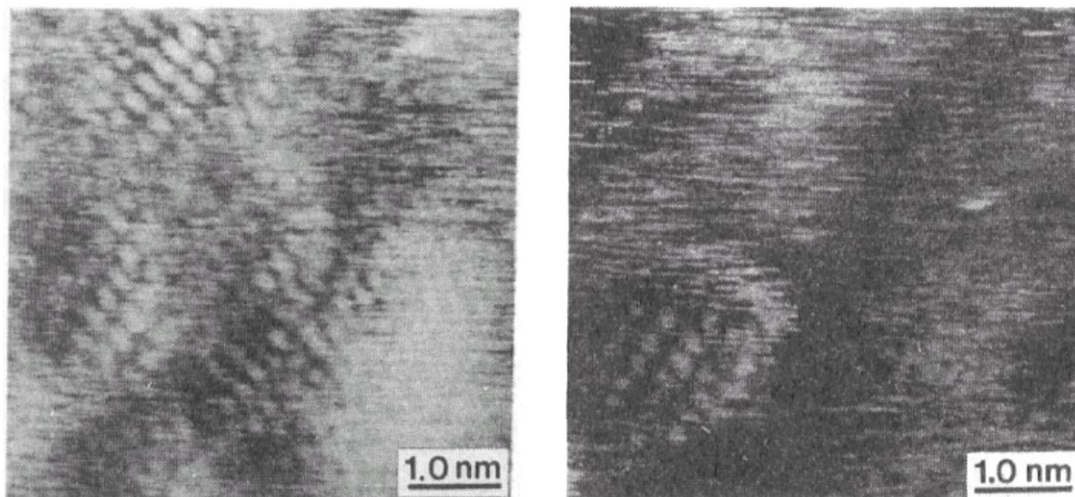


Рис. 3. СТМ-изображение пленок a -C, выращенных при температурах 450°C (слева) и 30°C (справа) [10].

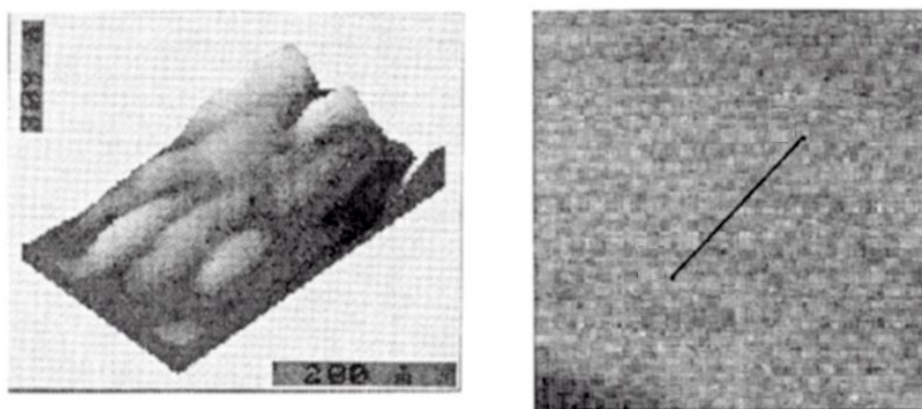


Рис. 4. Слева — особенность рельефа поверхности пленки DLC, размер показанной области $225 \times 360 \text{ \AA}^2$ [13]. Справа — поверхность DLC, не содержащая особенностей [18].

В работе [19] проведено СТМ-исследование углеродных пленок, выращенных испарением графита электронным пучком. Температура подложки изменялась в широких пределах (от комнатной до 800°C). СТМ-изображения пленок, полученных при комнатной температуре, свидетельствуют о неупорядоченной структуре. При повышении температуры возникает графитовый нанокристаллит, подобный описанному в работе [9]. Размер графитовых доменов растет с повышением температуры, достигая при 800°C значения 200 Å. Данные СТМ-исследования подтверждаются электронной и рамановской спектроскопией.

СТМ-исследование влияния на рельеф DLC ионной бомбардировки проведено в [20]. Показано, что поверхностные неоднородности высотой до 15–20 нм можно с помощью ионной бомбардировки (использовались ионы азота, кислорода и аргона с энергией 1 кэВ) сгладить до высоты 1.5–3.0 нм. Это приводит к значительному понижению коэффициента трения пленки DLC и важно для применения последней в качестве износостойкого покрытия.

Анализ качества СТМ-изображений в зависимости от сопротивления пленки проведен в работе [21]. Показано, что пленки DLC с наибольшим содержанием sp^3 -гибридизованных атомов при исследовании с помощью СТМ дают артефакты, связанные со столкновением иглы с выступающим на поверхности непроводящим sp^3 -кластером.

Дополнительную привлекательность СТМ-исследованиям аморфного углерода придает то, что игла СТМ может одновременно использоваться и как инструмент модификации структуры DLC. Для этого на иглу СТМ подается отрицательный потенциал, и поток электронов с иглы модифицирует структуру пленки. Пример наноразмерной модификации поверхности пленки DLC можно найти в работе [22]. Авторы работы [22] модифицировали так называемый тетраэдрический аморфный углерод ta -C:H — аморфный углерод с высоким, до 85%, содержанием sp^3 -гибридизованного углерода. Удалось достичь стабильных структурных изменений в областях размером ~ 100 нм. Сканирующая туннельная микроскопия, а также микроскопия атомных сил и спектроско-

пия электронных потерь показали, что в измененной области произошла локальная графитизация — переход к sp^2 -гибридизованному состоянию.

Другой пример наноразмерной модификации поверхности a -C:H приведен в работе [23]. В переменном электрическом поле иглы СТМ проводилась полимеризация адсорбированного трихлорэтилена. Адсорбат превращался в графитизированный нарост на поверхности пленки. Возможность производить контролируемые наноскопические изменения в пленках a -C, a -C:H с помощью туннельного микроскопа несет в себе перспективы для применений пленок аморфного углерода в микро- и нанoeлектронике.

3. Сканирующая туннельная спектроскопия аморфного углерода

Уникальность сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) при исследовании аморфного алмазоподобного углерода заключается в том, что она позволяет изучать локальную электронную структуру этого материала в областях, меньших, чем характерный размер sp^2 - и sp^3 -кластеров. Однако у метода СТС есть и ряд недостатков. Первый из них связан с конструктивными особенностями туннельного микроскопа. В СТМ существует цепь обратной связи, поддерживающая зазор между иглой и образцом в режиме постоянного тока. Простейший способ получения вольт-амперной характеристики структуры образец–(туннельный зазор)–игла (туннельного спектра) при фиксированном положении иглы — отключение этой цепи. Однако при отключении цепи игла СТМ оказывается в положении неустойчивого равновесия [24]. Переходные процессы в цепях СТМ в момент отключения обратной связи, электростатические силы между иглой и подложкой и прочие помехи могут привести к неконтролируемому изменению расстояния между иглой и образцом. Альтернативным способом измерения туннельного спектра является сужение полосы пропускания цепи обратной связи СТМ таким образом, чтобы время ее срабатывания было больше, чем время модуляции напряжения (туннельный спектр в этом режиме снимается на переменном токе). При этом само время модуляции должно быть достаточно велико, чтобы исключить вклад емкостной составляющей полного тока. Подробный обзор методологических проблем СТС на воздухе можно найти в работе [24].

Второй недостаток метода СТС — трудность интерпретации получаемых результатов. В зависимости от комбинации условий величина туннельного тока может быть пропорциональна как плотности электронных состояний на поверхности образца, так и ее свертке с плотностью состояний в игле СТМ. Подробная теория сканирующей туннельной спектроскопии полупроводников разработана Гольдштейном и др. [25].

Первые СТС-исследования пленок аморфного углерода проводились одновременно с СТМ-исследо-

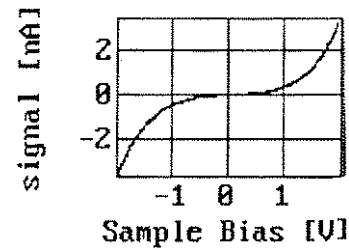


Рис. 5. Типичная вольт-амперная характеристика туннельного контакта (пленка DLC)–(игла СТМ), полученная в работе [13].

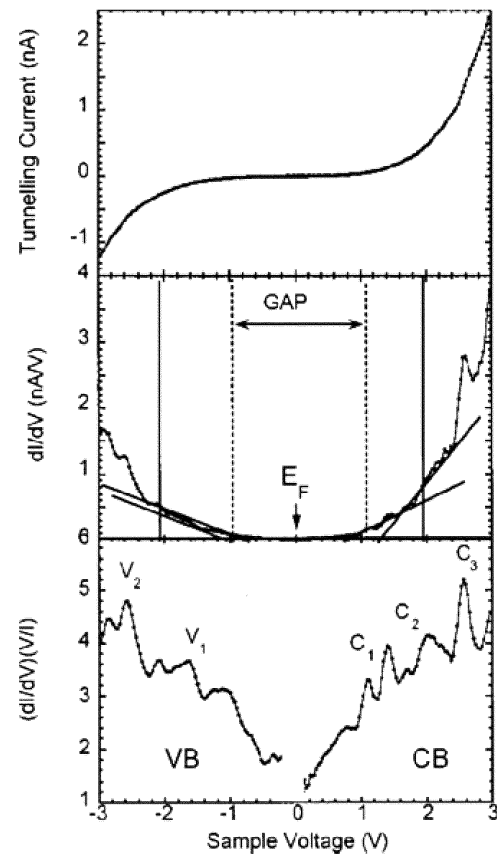


Рис. 6. Обычная (вверху), дифференциальная (в середине) и нормированная (внизу) вольт-амперные характеристики пленки a -C, выращенной при энергии ионов 50 эВ [26].

ваниями [13,14]. Качество получаемых спектров (рис. 5) позволяло оценить электрическую ширину запрещенной зоны вблизи поверхности, но не давало возможности определить форму локальной плотности состояний.

Значительно лучшие спектры удалось получить в [26]. В этой работе исследовались поверхности пленок как чистого тетраэдрического аморфного углерода с различным соотношением количества sp^2 - и sp^3 -связей, так и аморфного углерода, легированного азотом при различных концентрациях. Соотношение sp^2/sp^3 регулировалось фильтрацией ионов по энергии. Образцы, содержащие больше всего sp^3 -связей (около 85%), получались

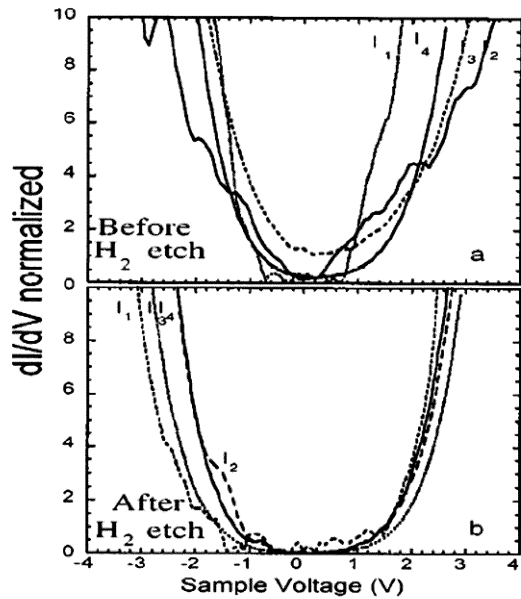


Рис. 7. Туннельный спектр $ta\text{-C}$ ($85\% sp^3$), нормированный на значение тока при смещении $+3\text{ В}$, измеренный при различных высотах иглы СТМ до ионного травления (a) и после травления на глубину 15 \AA (b) [26].

при энергии ионов 100 эВ . Для них были характерны гладкая форма зависимости плотности состояний от энергии и запрещенная зона 2.55 эВ . При этом уровень Ферми оказался несколько ближе к валентной зоне, нежели к зоне проводимости, что говорит о некотором преобладании p -типа проводимости в DLC.

При увеличении количества графитоподобной составляющей на кривой плотности состояний появлялся ряд особенностей (рис. 6). Авторы работы [26] особо отмечают стабильность положения этих особенностей и приписывают их локализованным π -связям в различном окружении. Как и следовало ожидать, увеличение содержания sp^2 -гибридизованной фазы приводит к уменьшению запрещенной зоны (в работе [26] достигнуты значения $\sim 1.8\text{ эВ}$). Зависимость запрещенной зоны от энергии ионов при росте пленки находится в согласии с оптическими данными, опубликованными в [27].

Легирование DLC азотом сдвигает уровень Ферми и уменьшает запрещенную зону. В образце с наибольшим содержанием азота запрещенная зона составляет 1.5 эВ , а уровень Ферми смещен относительно ее середины на $+0.25\text{ эВ}$ (в чистом $ta\text{-C}$ это смещение составляет -0.05 эВ).

Весьма интересны результаты [26] по изучению различий в строении $ta\text{-C}$ на поверхности и в объеме. В этой работе было применено два технических приема: измерение туннельного спектра при различных расстояниях от иглы до поверхности и травление поверхности водородной плазмой на глубину 15 \AA . В обоих случаях было обнаружено, что в глубине углеродной пленки содержание sp^3 -гибридизованного углерода выше, а за-

прещенная зона шире, чем на поверхности. Этот результат подтверждается тем, что у травленной пленки зависимость формы туннельного спектра от расстояния между иглой и поверхностью практически отсутствует (рис. 7). Таким образом, получено экспериментальное подтверждение модели субплантации — одной из наиболее популярных моделей роста DLC [28]. Согласно этой модели, образование тетраэдрических связей происходит в приповерхностном слое растущей пленки, локальное давление в котором сдвинуто проникающими ионами в область стабильности алмаза.

В работе [29] наблюдались особенности в туннельном спектре пленок $ta\text{-C}$, $ta\text{-C:H}$, содержащих до $87\% sp^3$ -гибридизованного углерода. Эти особенности проявлялись как в sp^3 -кластерах, так и на границах между ними, но обладали худшей воспроизводимостью, чем приведенные в [26].

Альтернативная [26] интерпретация особенностей туннельного спектра предложена в работе [30]. Авторы этой работы связывают пики дифференциальной проводимости не с локализованными π -связями, а с одноэлектронными явлениями внутри самой пленки аморфного углерода. Действительно, графитоподобный кластер малой емкости ($\leq 10^{-18}\text{ Ф}$), погруженный в sp^3 -гибридизованную среду и окруженный двумя туннельными переходами, оказавшись в канале протекания электрического тока, способен вызвать эффект, известный как кулоновская лестница [31], и породить регулярные всплески дифференциальной проводимости. В пользу этой теории говорит сходство туннельных спектров $ta\text{-C}$, приведенных в работе [26], с туннельными спектрами металл-углеродных наноконкомпозитов, содержащих уединенные наноразмерные кластеры металла. Об этом будет еще сказано в последней части настоящей работы.

4. Исследования эмиссии из аморфного углерода методом сканирующей туннельной микроскопии

Актуальность разработки промышленной технологии получения холодных полевых эмиттеров для плоских дисплеев в настоящее время трудно переоценить. Поэтому открытие низкого порога электронной эмиссии в пленках поликристаллического алмаза (в нем наблюдалось даже отрицательное сродство к электрону [32]) не могло не усилить интерес к эмиссионным свойствам пленок DLC. В пленках аморфного алмазоподобного углерода тоже наблюдалось отрицательное сродство к электрону и низкие пороги полевой эмиссии ($< 30\text{ В/мкм}$) [33]. Однако, как и в случае поликристаллического алмаза, механизм эмиссии пока остается не вполне ясным. Главным отличием пленок DLC от пленок поликристаллического алмаза с точки зрения эмиссионных свойств является то, что основной потенциальный барьер в случае DLC суще-

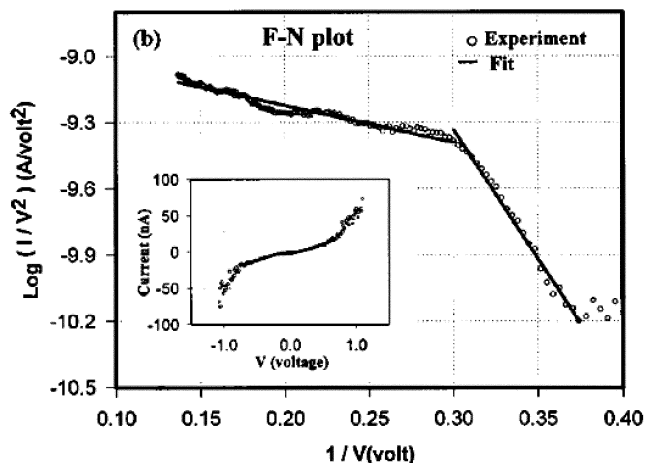


Рис. 8. Интенсивность холодной полевой эмиссии из DLC, измеренной в зондовой конфигурации, в координатах Фаулера–Нордгейма [35]. На вставке — туннельный спектр DLC.

ствует на внешней поверхности, а в случае алмаза — на поверхности, прилегающей к тыльному контакту [34].

Поскольку пленка DLC имеет неоднородную структуру поверхности, исключительно важным является локальное исследование полевой эмиссии с пространственным разрешением, сравнимым с размером поверхностных неоднородностей. Примером такого исследования является работа [35]. Ее авторы провели сравнение эмиссии из пленок DLC, измеренной обычным диодным методом и зондовым методом, в котором в качестве анода используется игла СТМ, что позволяет исследовать локальные эмиссионные характеристики материала. В качестве зонда во втором методе использовалась игла СТМ, отодвинутая от поверхности пленки на расстояние, исключающее туннелирование. Предварительные исследования с помощью AFM показали наличие на поверхности пленки кластеров размером ~ 20 нм.

Полевая электронная эмиссия, измеренная в вакуумно-диодной конфигурации [35], включалась при напряженности электрического поля 13.2 В/мкм, причем плотность тока при напряженности поля 20 В/мкм составила около 160 мкА/см² (расстояние между анодом и катодом равнялось 50 мкм). Подобные значения плотности тока характерны для эмиссии из DLC в диодной конфигурации [36]. Эмиссия хорошо описывалась кривой Фаулера–Нордгейма, причем определенная по ней эффективная работа выхода составляла ~ 0.052 эВ. Это говорит о наличии геометрического усиления эмиссии, связанной с концентрацией поля вокруг эмиттирующих кластеров. В предположении о том, что истинная работа выхода равна характерному для DLC значению 1.5 эВ [37], фактор усиления α составил примерно 30 (надлежит отметить, что в работе [38] в диодном режиме наблюдались и большие значения α — до 10^2 , но идентифицировать центры эмиссии методами СТМ/AFM не удалось).

При измерениях в зондовом режиме игла была выставлена на таком расстоянии от пленки, чтобы туннельный

ток при напряжении смещения 0.1 В не детектировался прибором. Полевая эмиссия включалась при приложении к пленке напряжения -2.67 В, что, если принять порог эмиссии в 13.2 В/мкм, дает расстояние от иглы до пленки в 200 нм. При этом плотность эмиссионного тока при напряжении 7 В составила 5 А/см² — много больше, чем в диодной конфигурации. Это позволяет говорить о том, что в диодном режиме многие кластеры оставались выключенными из процесса эмиссии. Интересен также вид соответствующей кривой Фаулера–Нордгейма (рис. 8). Кривая распалась на два сегмента, соответствующих работе выхода 1.32 и 1.86 эВ соответственно. Объяснения этому факту пока не дано.

СТМ-исследования центров полевой эмиссии на поверхности DLC проводилось также в работе [39]. По результатам одновременного измерения проводимости и рельефа пленки (комбинированная СТМ/AFM техника) авторы утверждают, что центрами эмиссии являются sp^2 -гибридизованные кластеры. Противоречие с результатами работы [29], в которой эмиссия приписывается sp^3 -кластерам, возможно, объясняется тем, что авторы работы [39] использовали пленки с большим содержанием sp^2 -кластеров.

5. Исследования металл-углеродных нанокompозитов методами сканирующей туннельной микроскопии и сканирующей туннельной спектроскопии

Если осуществить легирование пленки a -C не образующим карбид металлом (Me) при больших концентрациях металла (единицы–десятки ат%), то образуется металл-углеродный нанокompозит. Таковы, например, нанокompозиты a -(C:H/Cu) и a -(C:H/Pt). В зависимости от условий получения они обладают рядом свойств, которых нет у чистых пленок DLC. Сюда относятся: хорошая адгезия к практически любой поверхности, низкий уровень внутренних напряжений, удельное сопротивление в интервале 10^{14} – 10^{-3} Ом·см, контролируемые в широких пределах оптические свойства и т. д. [40,41].

СТМ-исследования нанокompозита a -C:H с различными металлами (Me = Cr, W, Pd, Pt), содержащего также окись кремния, проводилось в работах [42,43]. На полученных топографических изображениях (рис. 9) видны характерные для DLC кластеры размером 15 – 25 нм. Двухчасовой отжиг при 450°C значительно изменил структуру пленки: крупные кластеры отделились друг от друга и между ними возникли низкопроводящие области (видные на СТМ-изображении как шероховатости). Кроме того установлено, что возросла доля sp^2 -гибридизованных атомов. В то же время нелегированная пленка DLC, отожженная при тех же условиях, практически не меняет своей структуры. Таким образом, введение металла понижает термическую стабильность sp^3 -матрицы и снижает потенциальный барьер графитизации. Комбинируя начальный состав нанокompозита и

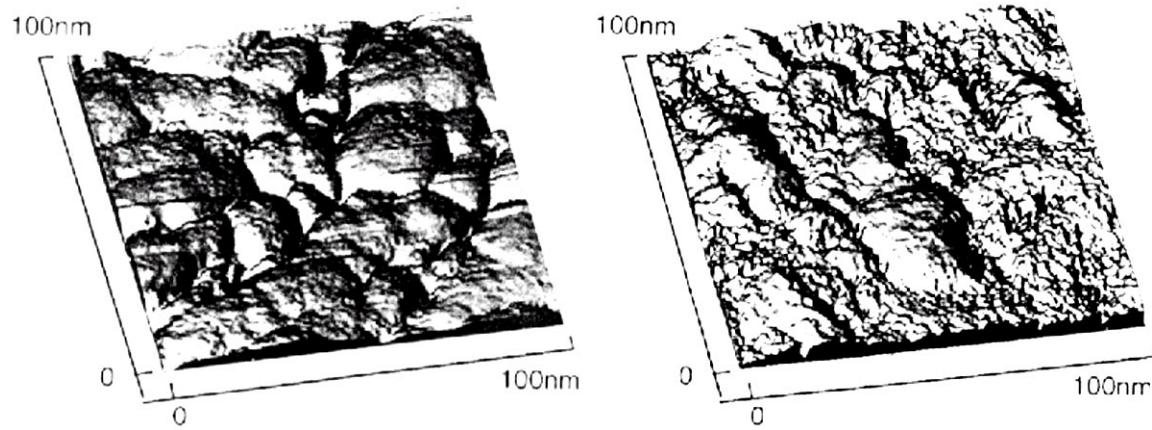


Рис. 9. СТМ-изображение поверхности пленки углеродно-платинового нанокompозита до (слева) и после (справа) двухчасового отжига при температуре 450°C [41].

условия его обработки, можно производить контролирующую модификацию структуры α -(C:H/Me).

Распределение металлических кластеров в нанокompозите по размерам исследовалось методами СТМ Шифманом и др. [44]. Авторы получили функции распределения по размерам кластеров Au и Pt в аморфном гидрированном углероде. Характерные размеры кластеров составили единицы нанометров. Ими был также построен статистический метод, позволяющий скорректировать искажения, связанные с конечностью размера иглы СТМ и неоднородной проводимостью композитной пленки.

Комбинированные СТМ/СТС исследования нанокompозита α -(C:H/Cu) описаны в работах [18,44]. Поверхность пленки покрыта кластерами размером ~ 20 нм, общая шероховатость поверхности не превышает 10–15 нм. Туннельный спектр, полученный в работе [18], демонстрирует изменение доминирующего типа проводимости с p на n при введении 9 ат% меди.

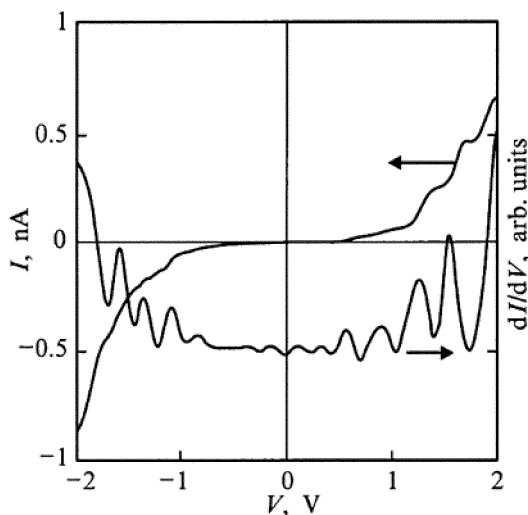


Рис. 10. Вольт-амперная характеристика $I(V)$ и первая производная dI/dV для пленки α -C:H+9 ат% Cu толщиной 100 нм [44].

Таким образом, металл играет роль донора электронов для углеродной матрицы. В работе [45] туннельный спектр исследован более тщательно. На нем выявлены осцилляции дифференциальной туннельной проводимости (рис. 10). Авторы работы [45] связывают их с одноэлектронными явлениями, возникающими в локализованных кластерах меди. Оценка размеров кластера по ширине ступеньки туннельного тока дает величину ~ 4 нм, т. е. несколько меньшую, чем характерный размер медного кластера. Это объясняется тем, что наибольший одноэлектронный эффект дают самые мелкие изолированные кластеры, оказавшиеся на пути протекания тока. Таким образом, вопрос об интерпретации туннельных спектров металл-углеродных нанокompозитов, а также содержащих похожие особенности спектров α -C:H, пока остается открытым.

6. Заключение

К настоящему времени получено значительное количество результатов по сканирующим туннельным микроскопии и спектроскопии аморфного углерода. На их основе построены модели структуры и холодной полевой эмиссии из этого материала. До сих пор существуют серьезные проблемы интерпретации данных СТМ/СТС, однако предприняты шаги к их разрешению. Разработка методологии СТМ/СТС, проводимая в связи с исследованиями пленок аморфного углерода, может принести немалую пользу и при исследовании других материалов, в особенности неупорядоченных полупроводников.

Данная работа была поддержана грантом РФФИ № 00-02-17004.

Все рисунки публикуются с ведома и согласия авторов статей и соответствующих издательств. Авторы выражают благодарность за предоставленные рисунки M.B. Salmeron, J.W. Ager, E. Ben-Jacob, J. Robertson, T.T. Chen.

Список литературы

- [1] J.C. Angus, C.C. Hayman. *Science*, **241**, 913 (1998).
- [2] A. Hart, B.S. Satyanarayana, W.I. Milne, J. Robertson. *Appl. Phys. Lett.*, **74** (11), 1594 (1999).
- [3] M.-L. Theye, V. Paret, A. Sadki. *Condens. Matter News*, **7** (1), 4 (1998).
- [4] J. Robertson, E.P. O'Reilly. *Phys. Rev. B*, **35**, 2946 (1987).
- [5] V.I. Ivanov-Omskii, A.B. Lodygin, A.A. Sitnikova, A.A. Suvorova, S.G. Yastrebov. *J. Chemical Vapor Deposition*, **5**, 198 (1997).
- [6] B. Marchon, M. Salmeron, W. Siekhaus. *Phys. Rev. B*, **39** (17), 12907 (1989).
- [7] J.A. Van Vechten, D.A. Keszler. *Phys. Rev. B*, **36**, 4570 (1987).
- [8] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, C.D. Chen. *Phys. Rev. B*, **31**, 2602 (1985).
- [9] R.E. Stallcup, A.F. Aviles, J.M. Perez. *Appl. Phys. Lett.*, **66** (18), 233 (1995).
- [10] N.H. Cho, D.K. Veirs, J.W. Ager III, M.D. Rubin, C.B. Hopper, D.B. Bogy. *J. Appl. Phys.*, **71** (5), 2243 (1992).
- [11] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I.L. Spain, H.A. Goldberg. In: *Springer Series in Materials Science*, ed. by M. Cardona (Springer Verlag, Berlin, 1988) v. 5, chapter 3.
- [12] J. Besold, R. Thielsch, N. Matz, C. Frenzel, R. Born, A. Moebius. *Thin Sol. Films*, **293** (1–2), 96 (1997).
- [13] I. Rusman, L. Klibanov, E. Ben-Jacob, N. Croitoru. *Applications of Diamond Films: Third International Conference*, ed. by A. Feldman (1995) p. 797.
- [14] I. Rusman, L. Klibanov, L. Burstein, Yu. Rosenberg, V. Weinstein, E. Ben-Jacob, N. Croitoru, A. Seidman. *Thin Sol. Films*, **287** (1–2), 36 (1996).
- [15] H. Park, Y.-K. Hong, J.S. Kim, C. Park, J.K. Kim. *Appl. Phys. Lett.*, **69** (6), 779 (1996).
- [16] J.M. Yanez-Limon, F. Ruiz, J. Gonzalez-Hernandez, C. Vazquez-Lopez, E. Lopez-Cruz. *J. Appl. Phys.*, **76**, 3443 (1994).
- [17] P. Prioli, S.I. Zanette, A.O. Caride, D.F. Franceschini, F.L. Freire, Jr. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14** (4), 2351 (1996).
- [18] В.И. Иванов-Омский, С.Г. Ястребов, А.О. Голубок, С.А. Масалов, В.В. Розанов. *Письма ЖТФ*, **24** (20), 28 (1998).
- [19] S. Shelz, T. Richmond, P. Kania, P. Oelhafen, H.-J. Guntherodt. *Surf. Sci.*, **359** (1–3), 227 (1996).
- [20] V.L. Arbuzov, V.B. Vykhodets, I.Sh. Trakhtenberg, A.E. Davletshin, O.M. Bakunin, S.A. Plotnikov, J.H. Lee, S.J. Kim, B.S. Chung. *J. de Psusique IV*, **6** (5), 185 (1996).
- [21] A.A. Gorbunov, S.M. Pimenov, A.A. Smolin, H.-J. Schiebe, D. Drescher. *Phys. St. Sol. (a)*, **145**, 393 (1994).
- [22] T.W. Mercer, N.J. DiNardo, J.P. Sullivan, J.P. Friedmann, M.P. Siegal, L.J. Martinez-Miranda. *Diamond for Electronic Applications*, ed. by D.L. Dreifus (1995) p. 175.
- [23] П.Н. Лускинович, В.Д. Фролов, А.Е. Шавыкин, В.Д. Хаврюченко, Е.Ф. Шека. *Письма ЖЭТФ*, **62** (11), 868 (1995).
- [24] С.Ю. Васильев, А.В. Денисов. *ЖТФ*, **70** (1), 100 (2000).
- [25] Y. Goldstein, L.F. Fonseca, F.R. Zypman. *Phys. Rev. B*, **49** (3), 1981 (1994).
- [26] C. Arena, B. Kleinsorge, J. Robertson, W.I. Milne, M.E. Welland. *J. Appl. Phys.*, **85** (3), 1609 (1999).
- [27] M. Chhowalla, J. Robertson, C.W. Chen, S.R.P. Silva, C.A. Davis, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne. *J. Appl. Phys.*, **81**, 139 (1997).
- [28] Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais. *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1290 (1989).
- [29] L.K. Cheah, X. Shi, E. Liu, B.K. Tay. *J. Appl. Phys.*, **85** (9), 6816 (1999).
- [30] В.И. Иванов-Омский, А.Б. Лодыгин, С.Г. Ястребов. *Письма ЖТФ*, **25** (24), 66 (1999).
- [31] Д.В. Лихарев, К.К. Аверин. *ЖЭТФ*, **90**, 733 (1986).
- [32] W.N. Wang, N.A. Fox, J.W. Steeds, S.R. Lin, J.E. Butler. *J. Appl. Phys.*, **80** (12), 6809 (1996).
- [33] E.I. Givargizov, V.V. Zhirnov, A.N. Stepanova. *Appl. Surf. Sci.*, **87**, 24 (1995).
- [34] J. Robertson. *Flat Panel Display Materials III*, ed. by R.T. Fulks (Mater. Res. Soc., USA, 1997) p. 217.
- [35] F.Y. Chuang, C.Y. Sun, T.T. Chen, I.N. Lin. *Appl. Phys. Lett.*, **69** (23), 3504 (1996).
- [36] A. Hart, B.S. Satyanarayana, W.I. Milne, J. Robertson. *Appl. Phys. Lett.*, **74** (11), 1594 (1999).
- [37] F.Y. Chuang, C.Y. Sun, I.N. Lin. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1666 (1996).
- [38] O.M. Kuttel, O. Groning, L. Nilsson, L. Diederich, L. Schlapbach. *Proc. 1st Int. Specialist Meeting on Amorphous Carbon (SMAC'97)*, ed. by S.R.P. Silva (World Scientific, Singapore, 1998) p. 338.
- [39] O. Groning, O.M. Kuttel, P. Groning, L. Schlapbach. *Appl. Surf. Sci.*, **111**, 135 (1996).
- [40] V.F. Dorfman. *Thin Sol. Films*, **212**, 267 (1992).
- [41] V.F. Dorfman, A. Bozhko, B.N. Pypkin, R.T. Borra, A.R. Strivasta, H. Zhang, T.A. Skotheim, I. Khan, D. Rodichev, G. Kirpilenko. *Thin Sol. Films*, **212**, 274 (1992).
- [42] B. Dorfman, M. Abraizov, F.H. Pollak, R. Eby, Z.-Y. Rong, M. Strongin, X.-Q. Yang. *Applications of Diamond Films Third Int. Conf.*, ed. by A. Feldman (1995) p. 769.
- [43] Z.Y. Rong, M. Abraizov, B. Dorfman, M. Strongin, X.-Q. Yang, D. Yan, F.H. Pollak. *Appl. Phys. Lett.*, **65** (11), 1379 (1994).
- [44] K.I. Shiffmann, M. Fryda, G. Goerigk, R. Lauer, P. Hinze. *Ultramicroscopy*, **66** (3–4), 183 (1996).
- [45] А.О. Голубок, О.М. Горбенко, Т.К. Звонарева, С.А. Масалов, В.В. Розанов, С.Г. Ястребов, В.И. Иванов-Омский. *ФТП*, **34** (2), 223 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of amorphous carbon

V.I. Ivanov-Omskii, A.B. Lodygin, S.G. Yastrebov

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Scanning tunneling microscopy and spectroscopy are the most important methods of investigation of diamond-like carbon structure. In the present review publications are covered concerning scanning probe microscope investigation of diamond-like carbon films surface topography and electronic properties. The review covers also related works such as field emission studies by probe technique and tunneling microscopy of carbon-metal nanocomposites.