

Алмазные микроиглы для сканирующей туннельной микроскопии

© В.И. Клещ, А.Б. Логинов, И.В. Сапков, Р.Р. Исмагилов, А.Н. Образцов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: klesch@phly.phys.msu.ru

Поступило в Редакцию 14 апреля 2026 г.

В окончательной редакции 26 мая 2026 г.

Принято к публикации 19 июня 2026 г.

Представлен метод изготовления электропроводящих алмазных микроигл путем селективного окисления поликристаллических алмазных пленок. Показана возможность их использования в качестве зондов для сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Поверхностная электропроводность исходных микроигл была увеличена с помощью обработки сфокусированным пучком ионов галлия. Исследование автоэлектронной эмиссии из обработанных образцов выявило возможность эффективного управления величиной их электрического сопротивления. СТМ-измерения, проведенные с использованием изготовленных проводящих микроигл, показали их высокую эффективность и устойчивость к деградации.

Ключевые слова: алмаз, газофазное осаждение, селективное окисление, автоэлектронная эмиссия, сканирующая туннельная микроскопия.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.19.63592.20728

Алмаз обладает исключительными механическими, термическими, оптическими и другими свойствами, что делает его привлекательным для широкого круга приложений. В частности, алмазные иглоподобные кристаллиты с нанометровым радиусом вершины в настоящее время широко используются в сканирующей зондовой микроскопии [1], нанолитографии [2], квантовых сенсорах [3] и инденторах [4]. В некоторых областях применения, таких как сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) или автоэмиссионные источники электронов, необходима относительно высокая электропроводность алмазных игл. Для этой цели обычно используется алмаз, сильно легированный бором, азотом, фосфором или другими примесями [5]. Альтернативным подходом к обеспечению проводимости является аморфизация приповерхностного слоя алмазной иглы, например, с использованием облучения ионным пучком [6].

Для производства алмазных игл используются различные методы, основанные как на подходе „снизу вверх“ [7], так и на подходе „сверху вниз“ [8]. Эффективная методика массового получения высококачественных монокристаллических алмазных микроигл была предложена, в частности, ранее в работе [9]. Она основана на комбинации химического газофазного осаждения поликристаллической алмазной пленки и ее последующего селективного окисления. Однако основным недостатком этого метода является значительный разброс геометрических параметров и размеров вершин алмазных микроигл в получаемом материале.

В настоящей работе предложен метод, позволивший унифицировать геометрию исходных алмазных микроигл и уменьшить радиус их вершин. С использованием данного подхода была изготовлена серия игл, для которых с помощью ионной обработки была проведена модификация поверхности, выполнено сравнительное исследо-

вание автоэмиссионных характеристик и продемонстрирована возможность использования таких микроигл для СТМ-измерений.

Изготовление исходных алмазных микроигл включало несколько этапов. Сначала изготавливались поликристаллические алмазные пленки на кремниевых подложках с использованием плазмохимического осаждения из смеси метана и водорода, активируемой разрядом постоянного тока в соответствии с экспериментальными условиями, детально описанными в [9]. Полученные пленки состояли из микроразмерных алмазных кристаллитов, окруженных разупорядоченным углеродом. В результате нагрева в воздушной атмосфере при 600 °C в течение 20 h производилось полное удаление разупорядоченной углеродной фазы за счет газификации продуктов окисления. Порошкообразный материал, оставшийся после такого окисления, состоял из игольчатых алмазных кристаллитов (рис. 1, а), размеры которых варьировались в некотором диапазоне, определяемом продолжительностью и другими параметрами процесса осаждения. В частности, толщина исходной пленки определяла максимальную длину алмазных микроигл, которая для образца, показанного на рис. 1, а, составляла $L_{\max} \approx 100 \mu\text{m}$. Микроиглы имели форму, близкую к пирамиде с квадратным основанием. Длина стороны основания составляла около 5 μm . Внутренняя структура микроигл, полученных описанным способом, соответствовала монокристаллическому алмазу [9]. Небольшое количество игл переносилось на кремниевые подложки для дальнейших исследований и обработок.

Дополнительное окисление на воздухе порошкообразного алмазного материала проводилось для кристаллитов, распределенных на кремниевой подложке (рис. 1, а). Температура при этой дополнительной обработке (около 700 °C) и продолжительность процесса (20 h) были

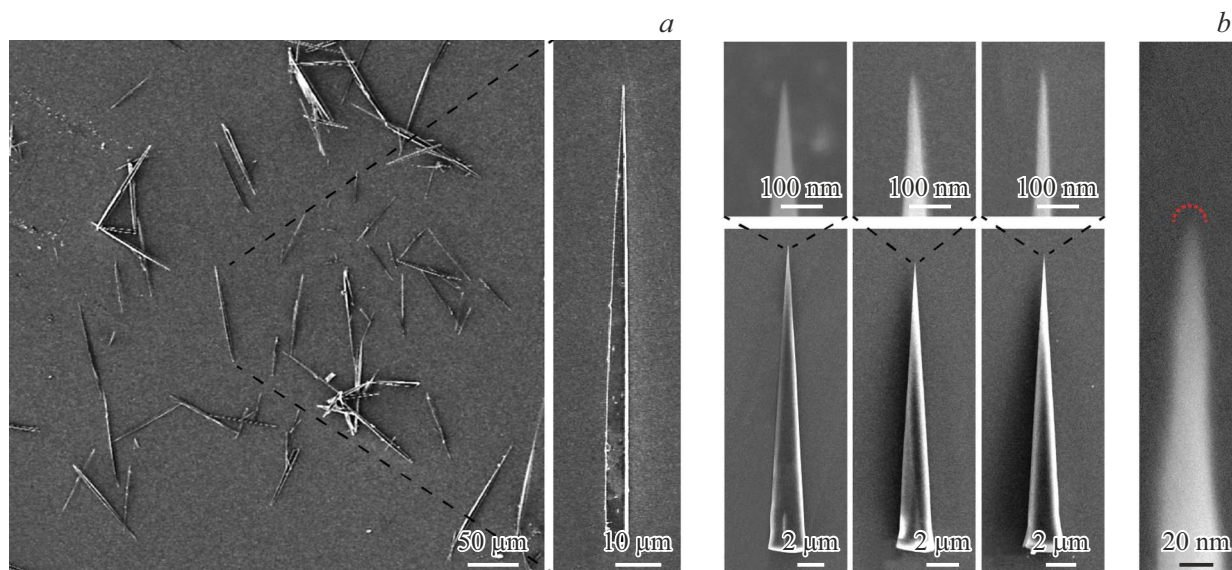


Рис. 1. *a* — изображение исходных алмазных микроигл, перенесенных на кремниевую подложку (слева), и увеличенное изображение отдельной микроиглы (справа), полученные с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). *b* — изображения алмазных микроигл, полученных после дополнительного окисления (внизу слева), соответствующие увеличенные изображения острия микроигл (вверху слева) и типичное РЭМ-изображение острия заточенной алмазной микроиглы (справа). Пунктиром на типичном РЭМ-изображении показана полуокружность радиусом 10 nm.

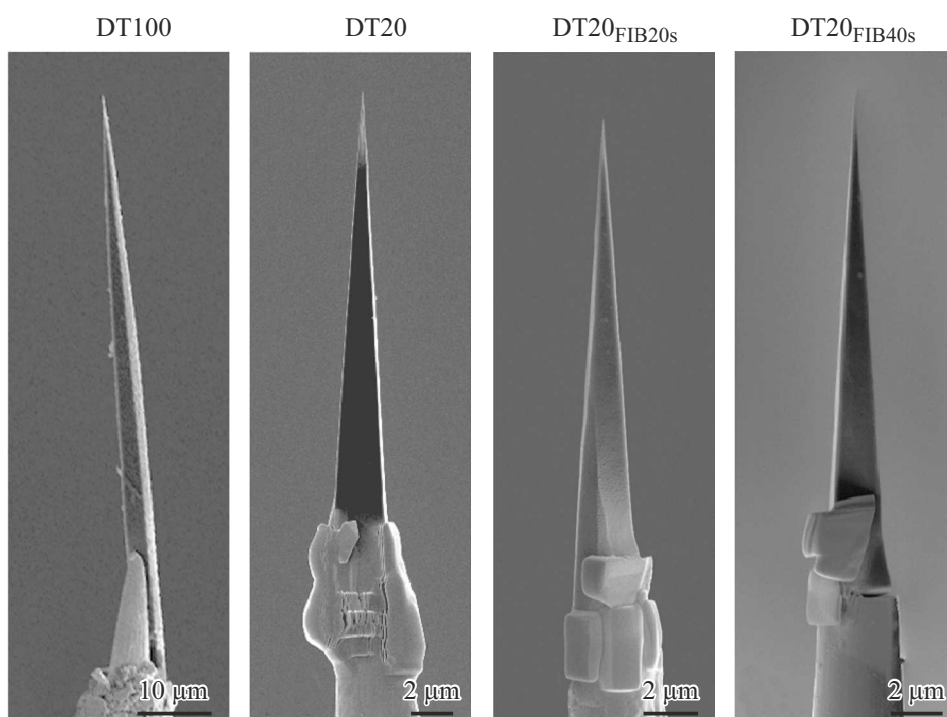


Рис. 2. РЭМ-изображения алмазных микроигл, закрепленных на металлических держателях.

подобраны для обеспечения контролируемого удаления материала (травления) с поверхности алмазных игл большого размера и полного удаления кристаллитов небольших размеров с длиной менее определенного заданного значения $L_{\max}$. В результате такого дополнительного окисления на подложке оставались алмазные микроиглы примерно одинакового размера и формы

(рис. 1, *b*, слева). Кроме того, травление приводило к дополнительной заточке микроигл, в результате чего характерный радиус острия составлял менее 10 nm (рис. 1, *b*, справа).

Для дальнейших исследований алмазные микроиглы были закреплены на держателе в виде заостренных вольфрамовых проволок диаметром 125 μm. На рис. 2

приведено изображение исходной алмазной микроиглы длиной $100\text{ }\mu\text{m}$ (обозначена DT100), закрепленной на держателе с использованием проводящего эпоксидного клея Epo-tek H20E. Микроиглы, полученные после дополнительного окисления, имели длину около $20\text{ }\mu\text{m}$ (обозначены DT20) и были закреплены на держателях посредством создания платинового контакта, осаждение которого индуцировалось сфокусированным пучком ионов галлия. Данная методика закрепления была отработана ранее и детально описана в работах [10,11]. Поверхность алмазных игл дополнительно облучалась нормально падающим пучком ионов галлия (ускоряющее напряжение 30 kV , ток 40 pA) в течение 20 и 40 с соответственно для образцов, обозначаемых далее как DT20_{FIB20s} и DT20_{FIB40s}. Данные операции выполнялись с использованием двухлучевого электронно-ионного растрового микроскопа FEI Helios NanoLab 460F1.

Автоэлектронная эмиссия из алмазных микроигл исследовалась в диодной конфигурации, в которой анодом служила пластина из нержавеющей стали. Расстояние между вершиной микроиглы и анодом составляло $500\text{ }\mu\text{m}$. Постоянное напряжение V подавалось между анодом и катодом с использованием источника питания Fug HCN 140-3500. Автоэмиссионный ток I измерялся с помощью токового предусилителя Femto DLPCA-200. Исследования проводились при комнатной температуре и уровне вакуума $\sim 10^{-9}\text{ mbar}$.

Микроиглы с наименьшим сопротивлением были использованы в качестве СТМ-зондов. Измерения проводились с помощью сверхвысоковакуумной (10^{-9} mbar) установки СТМ (производство CreaTec) при комнатной температуре ($T \approx 300\text{ K}$) либо при температуре жидкого азота ($T \approx 77\text{ K}$). В качестве тестового образца в этих исследованиях использовался монокристалл Cu(110), очищенный травлением ионами Ag^+ при 1 kV с последующим отжигом при 830 K . Между образцом и иглой прикладывалось напряжение V_b и измерялся проходящий через микроиглу ток I_t . Сканирующая туннельная спектроскопия дифференциальной проводимости (dI_t/dV_b) выполнялась при приложении синусоидального напряжения и регистрации первой гармоники токового отклика с помощью синхронного усилителя.

На рис. 3 представлены полученные вольт-амперные кривые автоэлектронной эмиссии для серии из четырех алмазных микроигл, показанных на рис. 2. Кривые приведены в координатах Фаулера–Нордгейма, т.е. в виде зависимости $\ln(I/V^2)$ от $1/V$. Видно, что автоэмиссионные свойства микроигл существенно различались. В частности, наклон вольт-амперной кривой заметно возрастал с увеличением продолжительности обработки ионным пучком.

Вольт-амперные характеристики в координатах Фаулера–Нордгейма имели существенно нелинейный вид, что характерно для полупроводниковых эмиттеров [12]. Можно выделить три характерные области напряжений. При низких напряжениях (участок AB, отмеченный на кривой 2 на рис. 3)

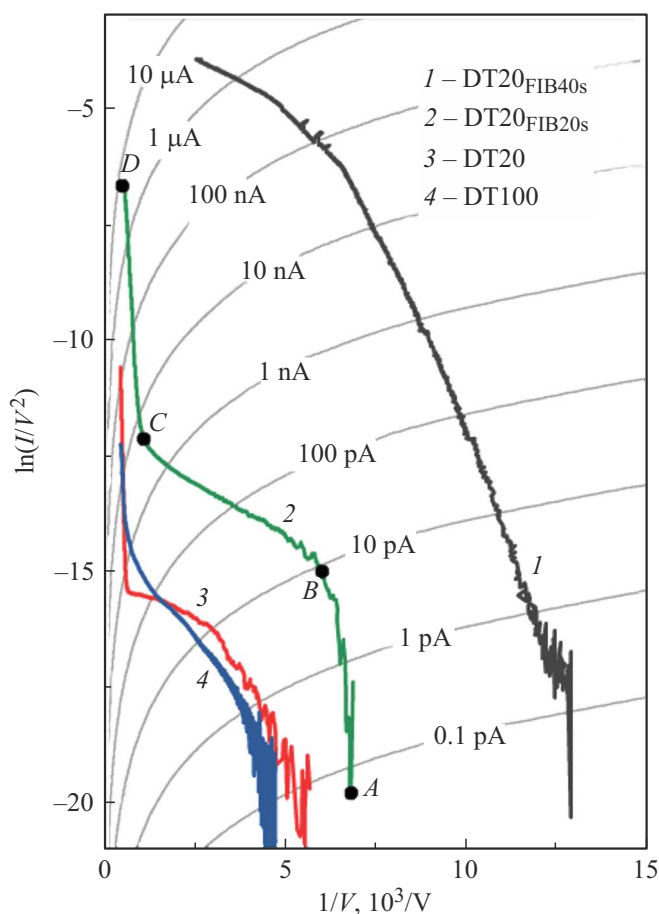


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики автоэлектронной эмиссии в координатах Фаулера–Нордгейма для образцов алмазных микроигл, представленных на рис. 2. Серые кривые соответствуют линиям постоянного тока с указанием его величины.

кривая демонстрирует линейное поведение, как в случае металлических эмиттеров. С увеличением напряжения (участок BC) наблюдается заметное уменьшение наклона кривой — так называемый эффект „насыщения“ эмиссионного тока. При высоких напряжениях (участок CD) наблюдается резкое увеличение наклона.

Эффект насыщения связан со значительной величиной падения напряжения в теле микроиглы при протекании через нее тока, которое приводит к уменьшению коэффициента усиления поля на ее вершине [12]. Последующее увеличение наклона вольт-амперной кривой может быть обусловлено изменением механизма проводимости (например, ударной ионизацией или эффектом Пула–Френкеля), возникающим вследствие сильного электрического поля, создаваемого внутри эмиттера [11].

Электропроводность эмиттера можно охарактеризовать уровнем тока I_s , соответствующим началу области насыщения (точка B на рис. 3). Как следует из сравнительного исследования автоэмиссионных свойств алмазных микроигл с различной степенью по-

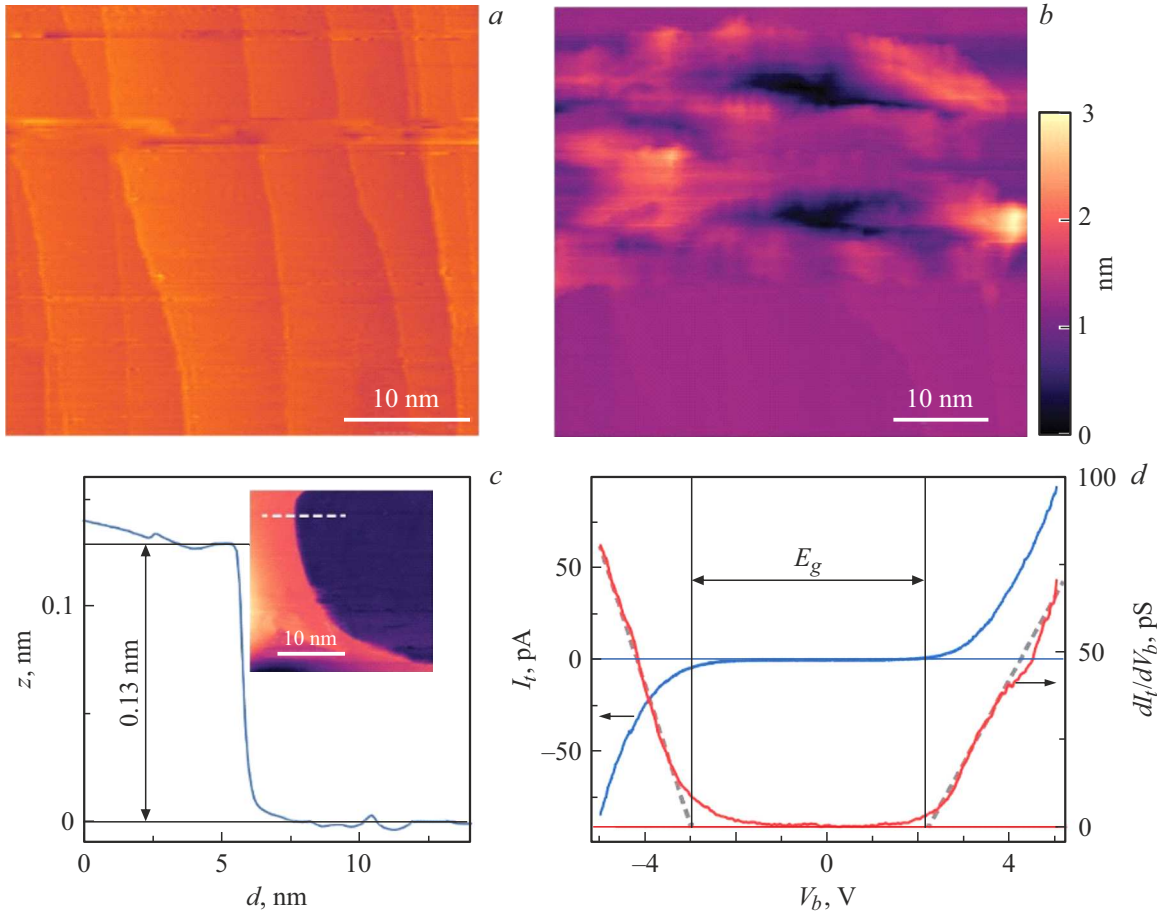


Рис. 4. Результаты СТМ-измерений поверхности монокристалла Cu(110) с использованием алмазной микроиглы в качестве зонда. *a* — СТМ-изображение в режиме постоянного тока ($V_b = 5$ V, $I_t = 0.6$ nA, $T \approx 300$ K); *b* — СТМ-изображение, полученное после царапания поверхности зондом ($V_b = 5$ V, $I_t = 0.6$ nA, $T \approx 300$ K); *c* — профиль топографии терраса–ступень, показанной на вставке ($V_b = 10$ V, $I_t = 0.2$ nA, $T \approx 77$ K); *d* — спектры $I_t(V_b)$ и dI_t/dV_b , полученные после стабилизации при $V_b = 5$ mV, $I_t = 50$ pA, $T \approx 77$ K.

верхностной графитизации [13], сопротивление микроиглы можно приближенно оценить с помощью выражения $R \approx 1 \text{ V}/I_s$. Таким образом, сопротивление образцов DT100 и DT20 без ионной обработки составляло около 1 TΩ ($I_s \approx 1$ pA). Благодаря обработке ионами сопротивление образца DT20_{FIB20s} снизилось до 100 GΩ ($I_s \sim 10$ pA), а сопротивление образца DT20_{FIB40s} уменьшилось еще больше (на несколько порядков) — примерно до 10 MΩ ($I_s \sim 100$ nA).

Микроигла DT20_{FIB40s} с наименьшим сопротивлением была использована в качестве СТМ-зонда. СТМ-изображения, полученные в режиме постоянного тока (рис. 4, *a*), демонстрируют чистые террасы на поверхности Cu(110), разделенные моноатомными ступенями. Профили топографии терраса–ступень (рис. 4, *c*) показывают, что высота ступеней составляет около 0.13 nm, что соответствует ожидаемым значениям для поверхности Cu(110) [14]. При использовании напряжения V_b ниже 2 V процесс сканирования становился нестабильным из-за прямого контакта между зондом и поверхностью. Это продемонстрировано на рис. 4, *b*,

где представлено СТМ-изображение, полученное после сканирования области в верхней части изображения при $V_b = 1.5$ V. На изображении наблюдаются впадины глубиной около 1 nm, что свидетельствует о формировании зондом царапин на поверхности в процессе сканирования при низком напряжении. Однако после увеличения напряжения сканирование снова приводило к получению четких изображений. Такое поведение отличается от поведения металлических СТМ-зондов, для которых сканирование обычно невозможно после прямого контакта с поверхностью.

Результаты сканирующей туннельной спектроскопии с использованием алмазной микроиглы представлены на рис. 4, *d*. Измерения вольт-амперных характеристик $I_t(V_b)$ и спектров дифференциальной проводимости dI_t/dV_b указывают на наличие широкой запрещенной зоны в использованном алмазном СТМ-зонде. Пересечение касательных к кривой dI_t/dV_b (отмечены штриховыми линиями) с нулевым уровнем показывает, что края зоны расположены при -3 и 2.2 V, что соответствует ширине запрещенной зоны $E_g = 5.2$ eV. Это значение близ-

ко к ширине запрещенной зоны алмаза, составляющей около 5.5 eV [15]. Следует отметить, что подобные спектры обычно регистрируются с использованием традиционных металлических СТМ-зондов при исследовании образцов алмазоподобных углеродных пленок, содержащих значительное количество sp^3 -гибридизованных атомов [16].

Таким образом, в настоящей работе представлен метод получения алмазных иглоподобных кристаллитов путем селективного термического окисления поликристаллических алмазных пленок. Дополнительное травление кристаллитов позволило получить алмазные микроиглы с идентичной геометрией и уменьшенным радиусом вершины (менее 10 nm). Для серии таких микроигл было проведено облучение пучком ионов галлия в течение различного времени. Измерения автоэлектронной эмиссии показали, что обработанные ионами микроиглы демонстрируют значительно более слабый эффект насыщения тока и на несколько порядков более низкое электрическое сопротивление. СТМ-измерения с использованием проводящей алмазной микроиглы позволили получить четкие изображения монокристаллических ступеней на образце Cu(110). Измерения сканирующей туннельной спектроскопии показали наличие запрещенной зоны с шириной 5.2 eV в использованном алмазном СТМ-зонде, что близко к ширине запрещенной зоны объемного алмаза. Сканирование при напряжениях, соответствующих энергии электронов ниже края запрещенной зоны, приводило к царапанию поверхности образца, однако зонд при этом не деградировал и оставался пригодным для дальнейших измерений, что позволяет использовать такие алмазные зонды, например, для измерения твердости или нанолитографии [17].

Благодарности

В работе использовалось оборудование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ им. М.В. Ломоносова.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-12-00068).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Kranz, *Electroanalysis*, **28**, 35 (2016). DOI: 10.1002/elan.201500630
- [2] M. Hofmann, C. Lenk, T. Ivanov, I.W. Rangelow, A. Reum, A. Ahmad, M. Holz, E. Manske, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **36**, 06JL02 (2018). DOI: 10.1116/1.5048193
- [3] M. Batzer, B. Shields, E. Neu, C. Widmann, C. Giese, C. Nebel, P. Maletinsky, *Opt. Mater. Express*, **10**, 492 (2020). DOI: 10.1364/ome.380362
- [4] M.M. Chaudhri, *Diam. Relat. Mater.*, **109**, 108076 (2020). DOI: 10.1016/j.diamond.2020.108076
- [5] M.L. Terranova, S. Orlanducci, M. Rossi, E. Tamburri, *Nanoscale*, **7**, 5094 (2015). DOI: 10.1039/c4nr07171a
- [6] J. Bogdanowicz, A. Kumar, C. Fleischmann, M. Gilbert, J. Houard, A. Vella, W. Vandervorst, *Ultramicroscopy*, **188**, 19 (2018). DOI: 10.1016/j.ultramic.2018.03.001
- [7] I. Aharonovich, J.C. Lee, A.P. Magyar, D.O. Bracher, E.L. Hu, *Laser Photon. Rev.*, **7**, L61 (2013). DOI: 10.1002/lpor.201300065
- [8] N. Moldovan, R. Divan, H. Zeng, J.A. Carlisle, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **27**, 3125 (2009). DOI: 10.1116/1.3263174
- [9] A.N. Obratsov, P.G. Kopylov, B.A. Loginov, M.A. Dolganov, R.R. Ismagilov, N.V. Savenko, *Rev. Sci. Instrum.*, **81**, 013703 (2010). DOI: 10.1063/1.3280182
- [10] V. Porshyn, V.I. Kleshch, E.A. Obratsova, A.L. Chuvilin, D. Lützenkirchen-Hecht, A.N. Obratsov, *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 182101 (2017). DOI: 10.1063/1.4982646
- [11] V.I. Kleshch, S.T. Purcell, A.N. Obratsov, *Sci. Rep.*, **6**, 35260 (2016). DOI: 10.1038/srep35260
- [12] L. Baskin, O. Lvov, G. Fursey, *Phys. Status Solidi B*, **47**, 49 (1971). DOI: 10.1002/pssb.2220470105
- [13] V.I. Kleshch, V. Porshyn, P. Serbun, A.S. Orekhov, R.R. Ismagilov, D. Lützenkirchen-Hecht, A.N. Obratsov, *Appl. Phys. Lett.*, **120**, 141601 (2022). DOI: 10.1063/5.0089023
- [14] C. Tölkes, R. David, M. Krzyzowski, P. Zeppenfeld, *Surf. Sci.*, **454**, 741 (2000). DOI: 10.1016/S0039-6028(00)00228-4
- [15] H.O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications* (William Andrew, 2012).
- [16] C. Arena, B. Kleinsorge, J. Robertson, W. Milne, M. Welland, *J. Appl. Phys.*, **85**, 1609 (1999). DOI: 10.1063/1.369293
- [17] Z. Wei, M. Liao, Y. Guo, J. Tang, Y. Cai, H. Chen, Q. Wang, Q. Jia, Y. Lu, Y. Zhao, *2D Materials*, **7**, 045028 (2020). DOI: 10.1088/2053-1583/aba99f