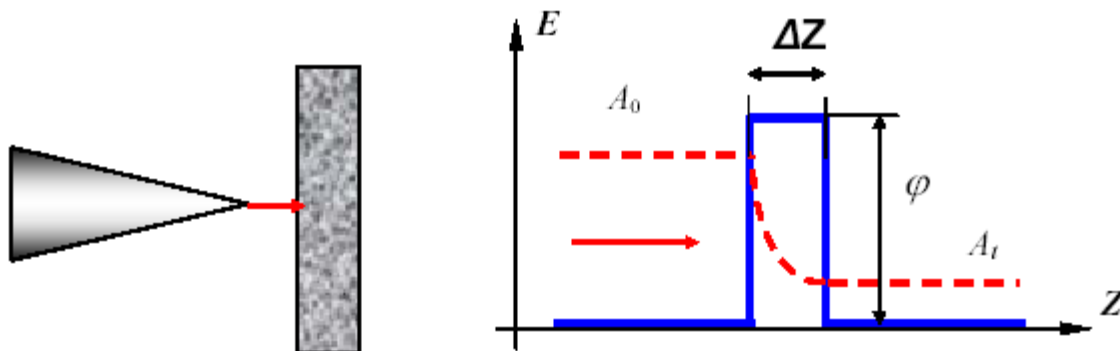


## Дәріс 6 Сканерлеуші туннельдік микроскоп

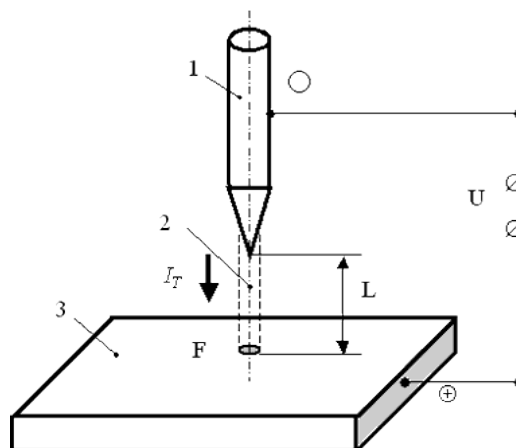
### Дәрістің жоспары

1. Сканерлеуші туннельдік микроскопия.
2. Зонд пен үлгі арасындағы туннельдік ток
3. Туннельдік микроскоптар үшін арналған зондтар.

Зондты микроскоптардың ішінен тарихи ең алғаш пайда болғаны – Сканерлеуші туннельдік микроскоп болып табылады. STM-тың жұмыс істеу принципі сыртқы электр өрісінде орналасқан металл зонд пен өткізгіш беттің арасындағы потенциалдық бөгет арқылы электрондардың туннельдену құбылысына негізделген.



Туннельдік микроскопта электрондардың потенциалдық бөгет арқылы туннельденуінің схемасы



Зонд пен объекті арасындағы туннельді токтың өтуі. 1 – зонд, 2 – электрондар шоғы, 3 – объект (үлгі),  $U$  – зонд пен объект арасындағы потенциалдар айырымы,  $I_T$  – туннельдік ток,  $L$  – зонд пен объект арасындағы қашықтық,  $F$  – туннельді контактінің ауданы.

Зондқа белгілі бір энергия берілгенде, зонд ұшындағы электрондар объектіге қарай өтеді. Зондқа берілетін энергия зонд пен объектінің ара қашықтығына, зонд пен үлгі арасындағы потенциалдар айырымына және электрондардың зондтан және зерттеліп отырған үлгінің бетінен электрондардың шығу жұмысына тәуелді болады.

Зонд пен үлгі арасындағы қашықтық 0,5нм болғанда және потенциалдар айырымы  $U=0.1...1В$  болғанда зонд пен үлгі арасында туннельді эффектпен негізделген туннельдік ток туындайды.

$$I_T \approx e \cdot n \cdot V \cdot D \cdot F \quad (1)$$

мұндағы  $e = 1,6 \times 10^{-19}$  Кл – заряд электрона;  $n \approx 10^{28} \text{ м}^{-3}$  – электрондардың концентрациясы;  $V \approx 10^6$  м/с – электрондардың жылдамдығы;  $F$  – электрон шоғының көлденең қимасының ауданы;  $D$  – туннельдік эффект кезінде  $L$  саңылаудан электрондардың өту ықтималдығы.

$$D \approx e^{-2k_0 L}$$

$$k_0 = \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}}$$

мұндағы  $m$  – электрон массасы,  $m = 9,1095 \times 10^{-31}$  кг;  $\Phi$  – зонд-объект жүйесінің энергетикалық барьердің эффективті мәні;  $\hbar$  - Планк тұрақтысы,  $\hbar = 1,05 \times 10^{-34}$  Дж·с).

Зонд-объект жұбының эффективті энергетикалық барьері  $\Phi \approx 7,2 \times 10^{-19}$  Дж (4,4 эВ) және формула бойынша  $k=1.1 \text{ \AA}^{-1}$

Туннельдік токты есептегенде иненің ұшындағы электрондар ағынының диаметрі 0,4 нм-ге жуық (объект жазықтығындағы микроскоптың жоғары ажыратымдылықты қамтамасыз ететін) электрондар шоғын қалыптастыратын иненің ұшында «шеткі атомнан ағып кетеді» деп есептеледі. Бұл жағдайда электрон шоғының көлденең ауданы  $F \approx 10^{-19} \text{ м}^2$ .

Негізгі параметрлерін (1) теңдеуге қойып туннельдік токтың шамамен алғандағы мәндерін аламыз:

$$I_T \approx 3 \times 10^{-9} \text{ А}$$

СТМ-та зонд үлгінің бетіне бірнеше ангстремге дейін жақындатылады. Бұл жағдайда туннельдік-мөлдір бөгет пайда болады, оның шамасы негізінен зонд материалы  $\varphi_P$  мен үлгіден  $\varphi_S$  шығу жұмысының мәнімен анықталады. Бөгетті сапалы қарастырғанда материалдың орташа шығу жұмысына тең болатын эффективті биіктікке ие болатын түзу бұрышты пішінді деп қарастыруға болады.

$$\varphi^* = \frac{1}{2}(\varphi_P + \varphi_S).$$

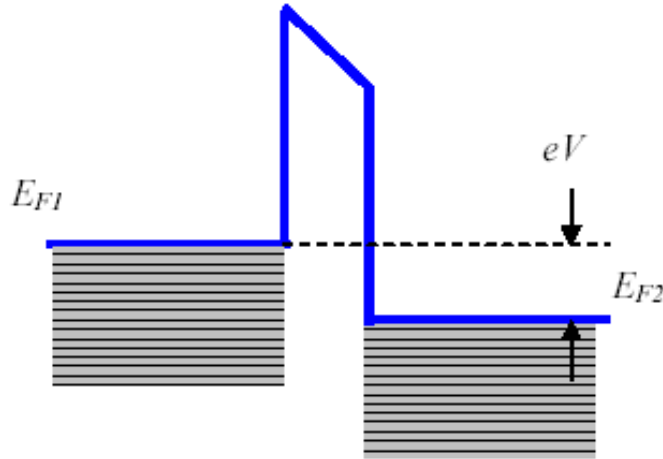
Кванттық механикадан білетініміздей электронның көп бұрышты пішінге ие бір өлшемді тосқауылдан туннельденуінің ықтималдығы төмендегідей өрнекке тең болады:

$$W = \frac{|A_t|^2}{|A_0|^2} \cong e^{-k\Delta Z}$$

мұндағы,  $A_0$  – бөгетке қарай қозғалып бара жатқан электронның толқындық функциясының амплитудасы;  $A_t$  – бөгет арқылы өтіп кеткен электронның толқындық функциясының амплитудасы;  $k$  – потенциалдық бөгетке сәйкес келетін аудандағы толқындық функциясының өшуі;  $\Delta Z$  – бөгеттің ені. Екі металдың туннельдік контактісі үшін өшу тұрақтысын келесідей түрде жазуға болады:

$$k = \frac{4\pi\sqrt{2m\varphi^*}}{h},$$

мұндағы,  $m$  – электронның массасы;  $\varphi^*$  – электронның орташа шығу жұмысы;  $h$  – Планк тұрақтысы.



Екі металл туннельдік контактісінің энергетикалық диаграммасы.

Туннельдеу процесіне негізінен Ферми деңгейінің  $E_F$  маңайында энергияларға ие болатын электрондар ғана қатысады. Екі металдардың контактісі кезінде туннельдік токтың тығыздығы (бір өлшемді жақындатуда) мына түрде келтіріледі:

$$j_t = j_0 \left( \varphi^* \exp(-A\sqrt{\varphi^*} \Delta Z) - (\varphi^* + eV) \exp(-A\sqrt{\varphi^* + eV} \Delta Z) \right), \quad (1)$$

мұндағы,  $j_0$  және  $A$  келесідей теңдеулер арқылы анықталады:

$$j_0 = \frac{e}{2\pi h (\Delta Z)^2}, \quad A = \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m}.$$

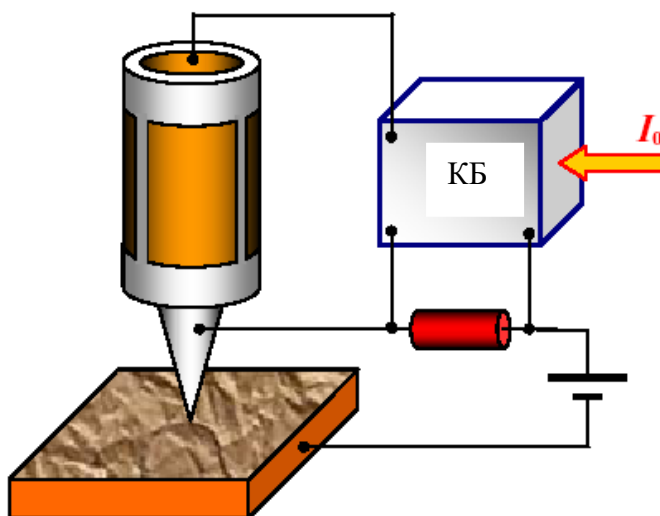
Шығу жұмысының кәдімгі мәндері ( $\varphi \sim 4$  эВ) үшін өшу тұрақтысы  $k=2 \text{ \AA}^{-1}$  болады, сондықтан  $\Delta Z$  шамасының  $\sim 1 \text{ \AA}$  шамаға өзгеруі кезінде ток бір қатарға өзгереді. СТМ-тағы шынайы туннельді контакт бір өлшемді болып табылмайды және одан күрделі құрылымға ие болады, алайда туннельдеудің негізгі қасиеттері, оның ішінде токтың зонд-үлгі ара қашықтыған экспоненциалды тәуелділігі, одан да күрделі модельдерде сақталады және бұл жайт тәжірибе жүзінде дәлелденген болатын.

Ығысудың үлкен кернеулеріне ( $eV > \varphi^*$ ) (1) өрнектен вакуумдағы электрондар үшін танымал Фаулер-Нордгейм формуласы шығады:

$$J = \frac{e^3 V^2}{8\pi h \varphi^* (\Delta Z)^2} \exp \left[ -\frac{8\pi \sqrt{2m} (\varphi^*)^{\frac{3}{2}} \Delta Z}{3ehV} \right]$$

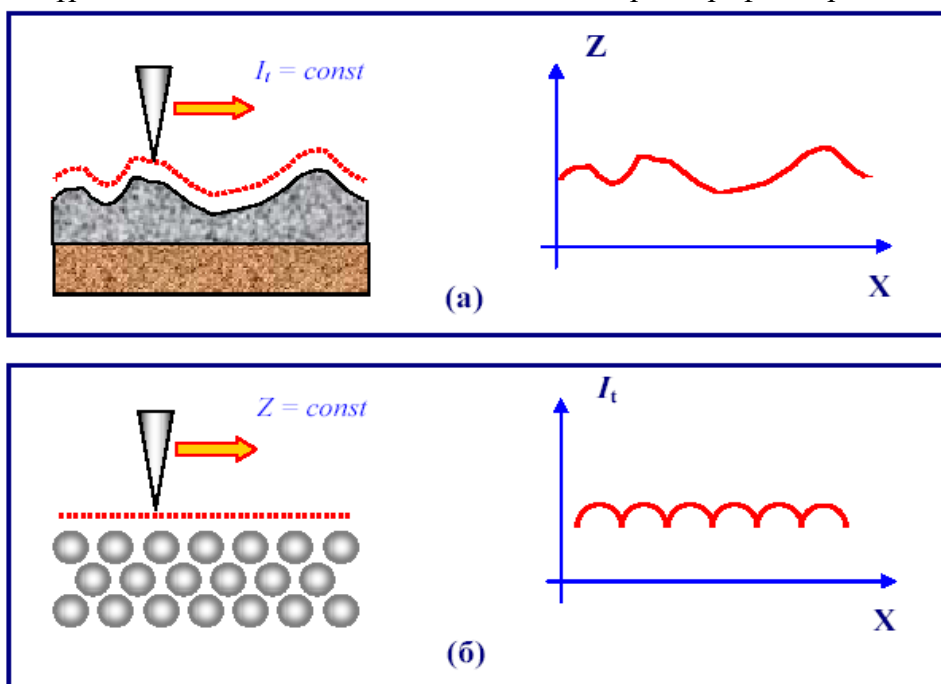
Туннельді токтың ара қашықтықтан тәуелділігі (2) зонд пен үлгі арасындағы ара қашықтықтың туннельдік микроскопта қадағалануын жоғарғы дәлдікпен жүзеге асырады. Кері байланыс жүйесі зонд пен туннельдік ток арасындағы туннельдік ток шамасын оператормен таңдалып берілген деңгейде ( $I_0$ ) ұстап тұрады. Туннельдік токтың шамасының

қадағалануы, яғни, зонд-бет ара қашықтығының қадағалануы зондтың пьезоэлектрлік элементтің көмегімен  $Z$  осі бойымен қозғалуы бойынша жүзеге асырылады.



Туннельдік ток арқылы кері байланысты ұйымдастырудың жеңілдетілген схемасы.

СТМ-та бет бедерінің бейнесі екі әдіспен қалыптастырылады. Тұрақты туннельдік ток әдісі арқылы зонд растрлік Сканерлеу жүргізе отырып, бетке қатысты қозғалады. Бұл жағдайда кері байланыс тізбегіндегі (үлгі бетінің бедерін үлкен дәлдікпен қайталайтын) пьезоэлементтің  $Z$ -электродындағы кернеудің өзгеруі компьютердің жадысына  $Z=f(x,y)$  функциясы түрінде жазылады, ал одан кейін компьютерлік графика арқылы көрсетіледі.

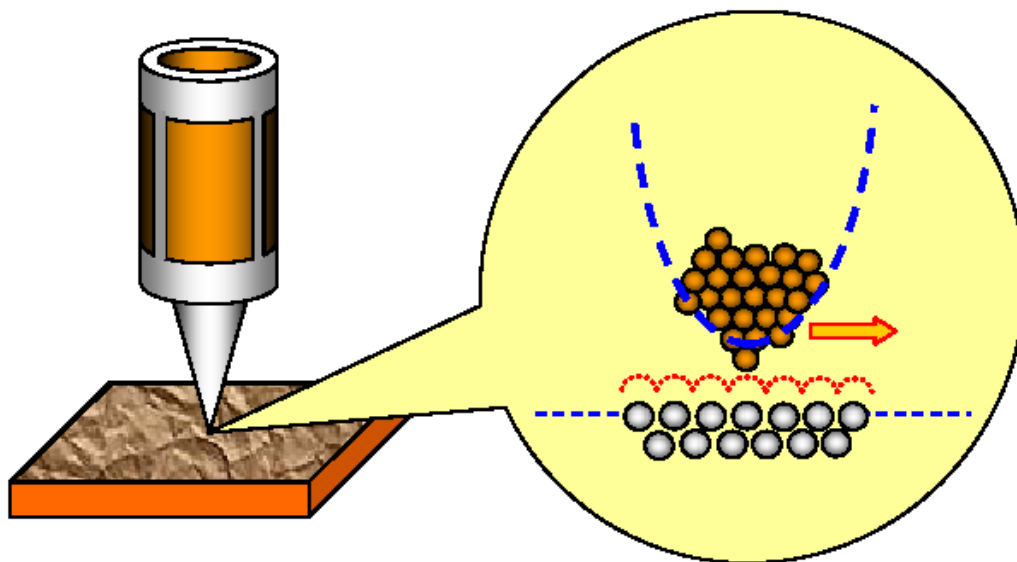


Беттің СТМ бейнесінің тұрақты туннельдік ток (а) және тұрақты орташа ара қашықтық (б) әдістері арқылы қалыптастырылуы.

Атомаралық түзу беттерді зерттеген кезде беттің СТМ бейнелерін  $Z=const$  тұрақты биіктік әдісі бойынша алу басқа әдістерге қарағанда нәтижелі болып табылады. Бұл жағдайда зонд бетке қатысты бірнеше ангстрем ара қашықтыққа орын ауыстырады және бұл кезде туннельдік токтың өзгерулері беттің СТМ бейнелері ретінде тіркеледі. Сканерлеу КБ өшірулі кезінде немесе КБ реакция жылдамдығынан асып түсетін жылдамдықта

жүргізіледі. Сондықтан бет бедерінің бір сарынды өзгерістерін ғана өлшеп шығады. Берілген әдісте Сканерлеу өте жоғарғы жылдамдықта өтуі мен СТМ бейнелердің алынуының жоғарғы жиілігінің арқасында беттерде шынайы уақытта өтіп жатқан өзгерістерді байқауға мүмкіндік береді.

СТМ-дың үлкен айыру қабілеті туннельдік токтың бетке дейінгі ара қашықтыққа экспоненциалды тәуелділігімен анықталады. Бетке тұрғызылған нормальдің бағыты бойынша ажырату (разрешение) ангстремнің қандай да бір үлесіне дейін жетеді. Латеральдік айыру зондтың сапасына тәуелді болады және негізінен иненің ұшының қисықтығының макроскопиялық радиусымен емес оның атомдық құрылымымен анықталады. Зондты дұрыс дайындаған кезде оның ұшында үлкен ықтималдықпен жалғыз болатын атом немесе, оны ұшының қисықтығының сипаттамалы радиусына қарағанда өлшемдері кішкентай болатын өлшемдерде локализациялайтын, атомдардың үлкен емес кластері болады. Шынымен де, туннельдік ток үлгінің беттік атомдары мен зондтың атомдары арасында өтеді. Зондтың үстінде болатын атом бетке қатысты кристалл торының периодының шамасына тең ара қашықтықта орналасады. Туннельдік токтың ара қашықтыққа тәуелділігі экспоненциалды болғандықтан бұл жағдайда ток негізінен үлгінің беті мен зондтың ұшындағы атом арасында өтеді.

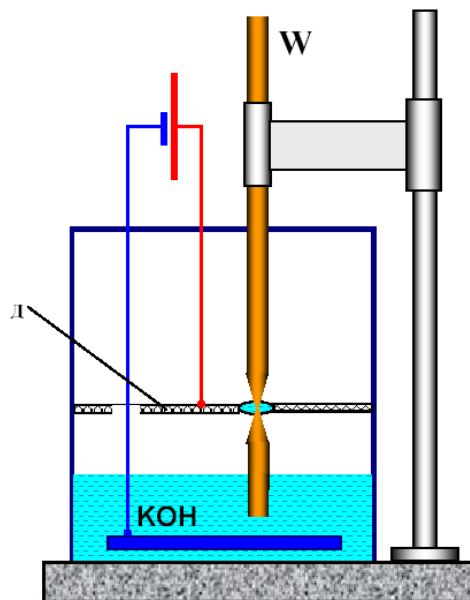


Атомаралық ажыратудың Сканерлеуші туннельдік микроскопта жүзеге асырылуы

Осындай зондтардың көмегімен кеңістіктік ажыратуларды атомдық ажыратуларға дейін жеткізуге болады және бұл жайт зерттеуші топтармен әр түрлі материалдардан жасалған үлгілерге қатысты тәжірибелерде жасап көрсетілген болатын.

### **Туннельдік микроскоптар үшін арналған зондтар.**

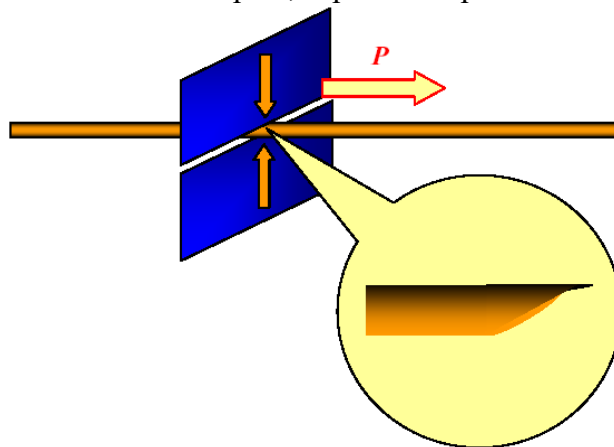
Сканерлеуші туннельдік микроскопта зондтардың бірнеше түрлері қолданылады. Алғашқы кездері электрохимиялық өңдеу әдісі арқылы вольфрамды сымдардан жасалынып алынған зондтар кеңінен қолданылған болатын. Бұл технология автоиндық микроскоптарға эмиттерді жасау үшін қолданылған және көпшілікке танымал болған. СТМ зондтарын бұл технология арқылы жасау процесі келесідей түрде болады. Дайындалған вольфрам сымдары бір ұшы диаграмма (Д) арқылы өтетіндей және КОН сылтiсiнiң сулы ерiтiндiсiне батып тұратындай орналастырылады (45 – сурет). Диаграмма мен вольфрамды сымдардың арасындағы контакт, диаграмманың тесiгiнде орналасқан, КОН тамшысы арқылы жүзеге асырылады.



Электрохимиялық өндеудің көмегімен  
вольфрам сымдарынан СТМ зондтарын жасаудың схемасы.

Дианграмма мен КОН ерітіндісінде орналасқан электрод арасында электр тоғын өткізген кезде дайындама қайта өңделетін болады. Өндеудің шамасына байланысты қайта өңделетін ауданның қалыңдығы дайындалған заттың салмағына байланысты сым үзіліп кететіндей аз болады. Бұл жағдайда сымның төменгі бөлігі тұсып қалады, нәтижесінде автоматты түрде электр тізбегі үзіледі және өндеу процесі тоқтатылады.

СТМ зондтарын дайындауға арналған тағы бір әдістердің бірі – PtIr құймасынан жасалған жұқа сымды қадімгі қайшымен кесу. Сымды 45 градус бұрышпен кеседі және бұнымен бір уақытта сымды Р баса отырып, тартып отырады.



PtIr құймасынан жасалған сымды кескен кезде СТМ үшкірлігінің қалыптасу процесінің схемалық бейнесі.

Сымның үшкір жерін қалыптастыру процесі вольфрамнан үшкірлікті жасау процесімен ұқсас. Сымды кескен кезде сымның кесу ауданында пластикалық деформациясы және оның Р созу күшінің әсерінен үзілуі жүреді. Нәтижесінде үзіліс болған ауданда түзу емес қыры бар созыңқы үшкірлік қалыптасады және ол түзу емес қырда көптеген шығыңқы жерлері болады. Сол шығыңқы жерлерінің бірі СТМ зондның жұмыс элементі болады. СТМ зондтарын жасаудың осындай технологиясы жуықпен барлық лабораторияларда қолданылады және олардың барлығында СТМ беттерді зерттегенде әрқашан атомаралық айырумен қамтамасыз етеді.

#### Дәрісті бекіту сұрақтары:

1 Туннельдік эффект, туннелдену дегенді қалай түсінесің?

2 Туннельдік зондық микроскоптардың көмегімен үлгінің қандай қасиетін зерттеуге болады?

3 Туннельдік микроскоптарға арналған зондтарды қалай жасайды?

Әдебиеттер тізімі:

1. Алфимова, М.М. Занимательные нанотехнологии / М.М. Алфимова. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. - 823 с.

2. В.И. Марголин и др. Введение в нанотехнологию / В.И. Марголин и др. - М.: Лань, 2012. - 464 с.

3. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии РАН Институт физики низкоструктур, г. Нижний Новгород, 2004. -110с.

4. Пашкеев, И.Ю. Самойлова, О.В. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ / Учебное пособие. Челябинск: ЮУрГУ, 2015. – 47 с.

5. Криштал М. М., Ясников И. С., Полунин В. И., Филатов А. М., Ульяновков А. Г. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ Техносфера, Москва, 2009 г.

6. Griffiths G. The Use of Electron Microscopy in Cell Biology. MCB, 2004, 68 p.