



ТРАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА С ПОМОЩЬЮ ИГЛЫ СТМ

ETCHING OF GRAPHITE SURFACE WITH STM NEEDLE

УДК 621.793, ВАК 01.04.15, DOI: 10.22184/1993-8578.2017.79.8.38.43

О.Синицына^{1,2}, И.Яминский^{1,2,3}
O.Sinitsyna^{1,2}, I.Yaminsky^{1,2,3}

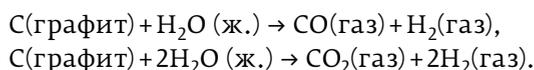
Исследовано влияние влажности воздуха и настройки звеньев обратной связи на результаты травления поверхности графита иглой сканирующего туннельного микроскопа. По результатам экспериментов предложена гипотеза о смешанном механизме травления графита, включающем разрушение поверхности электронами, эмитированными с кончика иглы микроскопа, и электрохимическое окисление.

The influence of air humidity and adjustment of the feedback links on the results of etching of the graphite surface by the needle of a scanning tunneling microscope is studied. Based on the results of the experiments, a hypothesis is proposed about a mixed mechanism of graphite etching, including the destruction of the surface by electrons emitted from the tip of the microscope needle, and electrochemical oxidation.

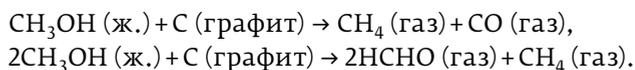
Сканирующий туннельный микроскоп можно рассматривать не только как инструмент для наблюдения рельефа поверхности, но и как устройство для нанолитографии. В последнее время много внимания уделяется нанолитографии углеродных материалов (графена, оксида графена, восстановленного оксида графена и др.) [1], модельные эксперименты часто проводятся на графите. Известно, что сканирование графита при высоких туннельных напряжениях (игла заряжена отрицательно относительно поверхности) сопровождается травлением поверхности [2]. Важными преимуществами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) относительно других зондовых методов являются высокое пространственное разрешение [3] и возможность использования цельнометаллических зондов, которые более устойчивы к износу в процессе литографии, чем зонды с металлическим напылением.

В настоящее время нет полного понимания механизма травления поверхности графита с помощью СТМ. Так, в работе [4] сделано предположение о том, что поверхность разрушается

вследствие бомбардировки эмитированными с иглы электронами. Большинство исследователей предлагают механизм электрохимического окисления поверхности. В работах [5, 6] указывается на существенное понижение туннельного напряжения, необходимого для травления поверхности, в присутствии водяных паров. Предполагается, что атомы углерода реагируют с молекулами воды и образуются газообразные оксиды углерода:



В работе [7] сообщается о снижении туннельного напряжения для травления графита при проведении эксперимента в атмосфере метанола. Авторы предполагают следующие химические реакции:



Преимущество использования метанола связано с его низким поверхностным натяжением,

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН / Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS.

² Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова / Lomonosov Moscow State University.

³ Центр перспективных технологий / Advanced Technologies Center.

что должно привести к уменьшению размеров мениска и улучшению разрешения литографии.

Наиболее часто в СТМ величина зазора между зондом и образцом поддерживается системой обратной связи при условии постоянства туннельного тока. Однако в процессе литографии как величина протекающего электрического тока, так и рельеф поверхности могут существенно меняться, что требует особого внимания к подбору звеньев обратной связи. Настоящая работа посвящена исследованию процесса травления поверхности графита зондом СТМ и эффектам, связанным с особенностями работы обратной связи микроскопа.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Эксперименты осуществлены с помощью сканирующего зондового микроскопа "ФемтоСкан" (Центр перспективных технологий), оснащенного СТМ-головкой [8]. Измерения проводились на воздухе с контролируемой влажностью при комнатной температуре. В качестве зондов использовалась механически заостренная проволока из сплава платины и иридия. Исследования

выполнялись с использованием высокоориентированного пиролитического графита с мозаичностью 0,4° (ООО "Атомграф-кристалл"), поверхность которого скалывалась перед экспериментом. Сканирование проводилось при туннельном токе 300 пА и напряжении -50 мВ. Выбирался участок поверхности размером 200 нм, не содержащий дефектов. Литография выполнялась с частотой сканирования 7,3 Гц при туннельном токе 300 пА. Размер кадра составлял 512×512 точек. Напряжение менялось в диапазоне от -4 до -8,5 В.

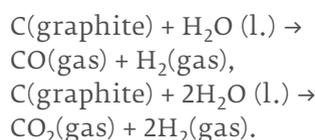
В микроскопе реализована система обратной связи с пропорциональным (K_p) и интегральным (K_i) звеньями, работа которой описывается формулой (1):

$$U(t) = K_p \cdot E(t) + K_i \int_0^t E(t) dt, \quad (1)$$

где $U(t)$ – сигнал на z-манипуляторе, а $E(t)$ – сигнал ошибки, который пропорционален отклонению туннельного тока от выбранного в эксперименте значения. При проведении литографии использовались различные звенья обратной связи.

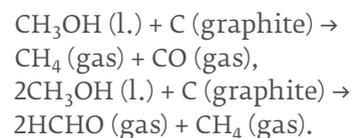
The scanning tunneling microscope is not only a tool for observing the surface relief, but also a device for nanolithography. Recently, much attention has been paid to nanolithography of carbon materials (graphene, graphene oxide, reduced graphene oxide, etc.) [1], and model experiments are often carried out on graphite. It is known that the scanning of graphite at high tunnel voltage (the needle is charged negatively with respect to the surface) is accompanied by etching of the surface [2]. Important advantages of scanning tunneling microscopy (STM) in comparison with other probe methods are high spatial resolution [3] and the possibility of using all-metal probes that are more resistant to wear during lithography than metal-sputtered probes.

At present, there is no complete understanding of the mechanism of etching the surface of graphite using STM. Thus, in [4] it was assumed that the surface is destroyed by electrons emitted from the needle. Most researchers suggest a mechanism for electrochemical surface oxidation. In [5, 6], a significant reduction in the tunnel voltage required for etching the surface in the presence of water vapor is indicated. It is assumed that carbon atoms react with water molecules and form gaseous carbon oxides:



Paper [7] reported a decrease in the tunnel voltage for etching graphite during an experiment in an atmosphere of methanol.

The authors suggest the following chemical reactions:



The advantage of using methanol is associated with its low surface tension, which should lead to a reduction in the size of the meniscus and an improvement in the resolution of lithography.

Most often in the STM the gap between the probe and the sample is maintained by a feedback system provided that the tunneling current is constant. However, in the process of lithography, both the magnitude of the flowing electric current and the surface relief can vary substantially, which requires special attention to the tuning of the feedback links. The present work is devoted to the

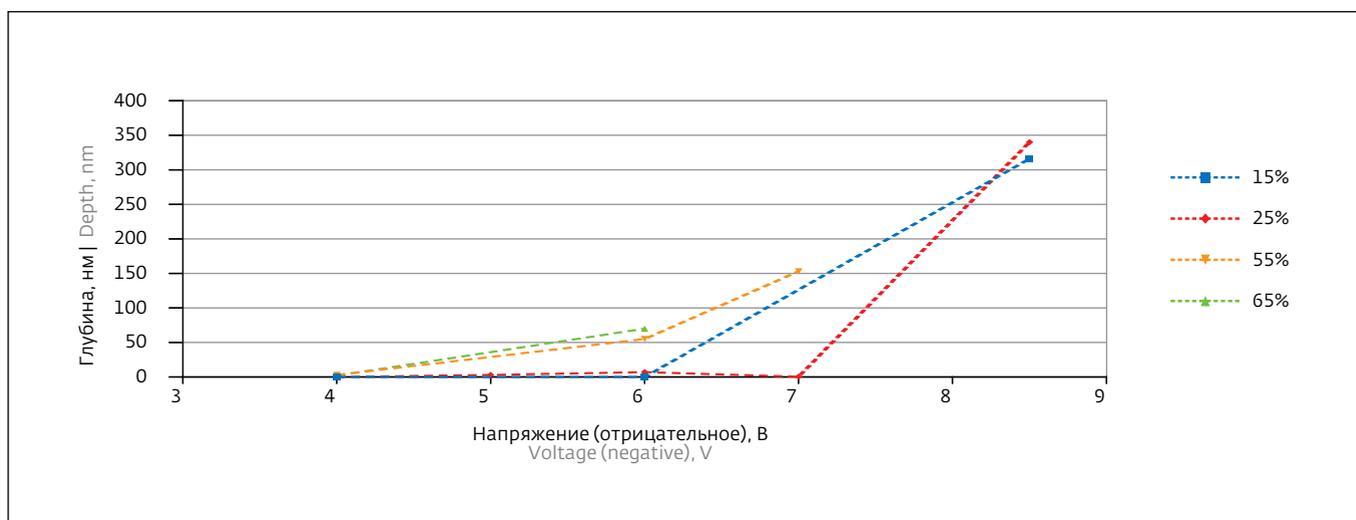


Рис.1. Зависимости глубины протравленных полостей от туннельного напряжения, измеренные при различных значениях относительной влажности воздуха. Точки соединены прямыми линиями для удобства наблюдения. Данные получены при минимальном пропорциональном звене (0,016) и нулевом интегральном звене обратной связи

Fig.1. Dependences of depth of etched cavities on tunnel voltage, measured at different values of relative air humidity. Points are connected by straight lines for convenience of observation. Data were obtained with minimum proportional link (0.016) and zero integral link of feedback

Обработка данных и построение изображений проводились в программном обеспечении "ФемтоСкан Онлайн" [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты показали, что типичные значения звеньев обратной связи, используемые для получения СТМ-изображений, велики для проведения литографии. Даже при минимальном

значении пропорционального звена и нулевом значении интегрального звена наблюдаются скачки иглы относительно поверхности с амплитудой до 10–20 нм, и соответственно скачкообразно возрастает туннельный ток. При нулевом значении пропорционального звена и минимальном значении интегрального звена игла теряет поверхность. Подобные скачки иглы при литографии могут приводить к дополнительному

investigation of the etching of the graphite surface by the STM probe and the effects associated with the peculiarities of the feedback of the microscope.

METHODS AND MATERIALS

The experiments were carried out using the FemtoScan scanning probe microscope (Advanced Technologies Center), equipped with an STM head [8]. The measurements were carried out in air with controlled humidity at room temperature. As probes, a mechanically sharpened wire was used from the alloy of platinum and iridium. The studies were

carried out using highly oriented pyrolytic graphite with a mosaic structure of 0.4° (Atomgraph-Crystal LLC), the surface of which was chipped before the experiment. The scanning was performed with a tunnel current of 300 pA and a voltage of -50 mV. A surface area of 200 nm in size, free of defects, was selected. Lithography was performed at a scanning frequency of 7.3 Hz with a tunnel current of 300 pA. The frame size was 512×512 pixels. Voltage varied in the range from -4 to -8.5 V.

A feedback system with a proportional (K_p) and integral (K_i)

links is implemented in the microscope, whose operation is described by the formula (1):

$$U(t) = K_p \cdot E(t) + K_i \int_0^t E(t) dt, \quad (1)$$

where $U(t)$ is the signal on the z-manipulator, and $E(t)$ is the error signal, which is proportional to the deviation of the tunnel current from the value chosen in the experiment. During the lithography, various feedback links were used.

Data processing and imaging were carried out in the FemtoScan Online software [9].

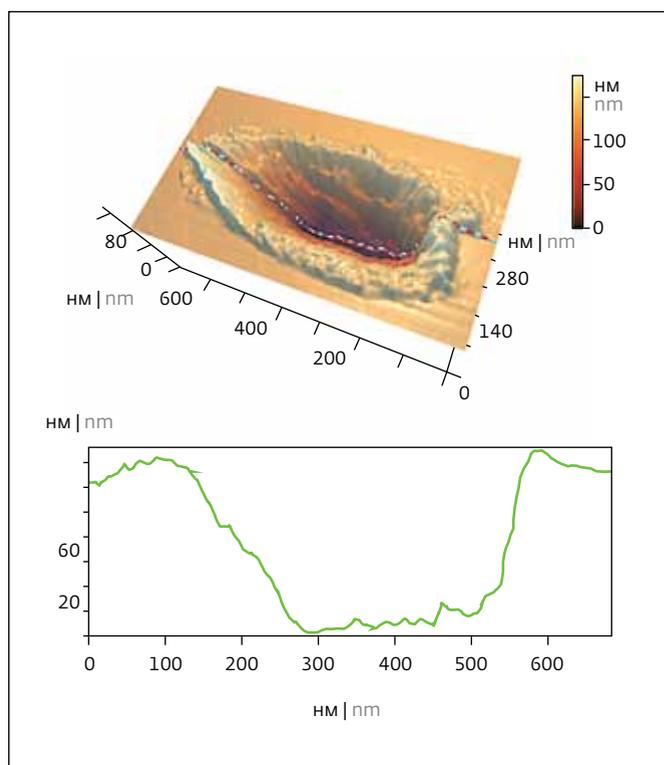


Рис.2. Полость на поверхности графита, сформированная при туннельном напряжении $-8,5$ В, токе 300 нА, минимальном пропорциональном звене ($0,016$) и нулевом интегральном звене обратной связи. Вверху – 3D СТМ-изображение, внизу – профиль поверхности

Fig.2. Cavity on graphite surface formed at tunnel voltage of -8.5 V, current of 300 nA, minimum value of proportional link (0.016), and zero integral link of feedback. At top is 3D STM image, below is surface profile

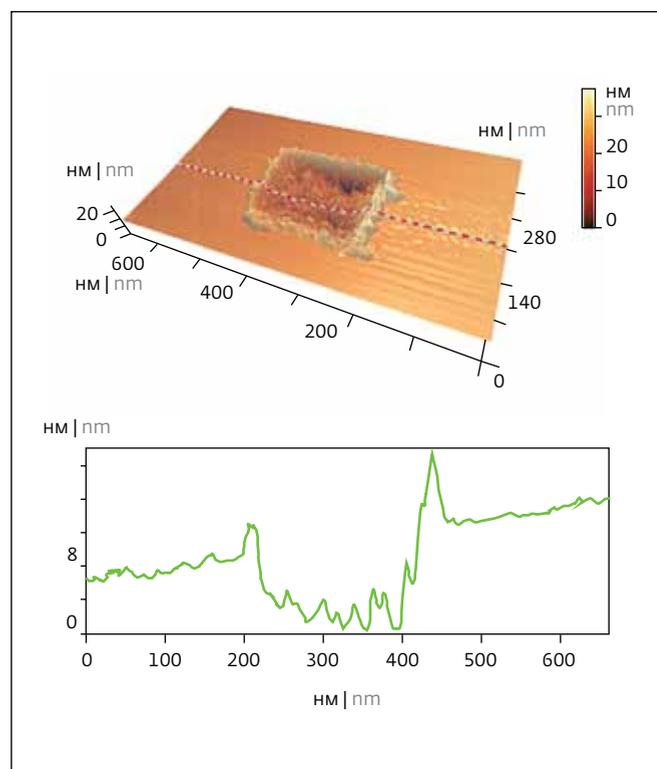


Рис.3. Полость на поверхности графита, сформированная при туннельном напряжении $-8,5$ В, токе 300 нА, нулевом пропорциональном звене и минимальном интегральном звене ($0,016$) обратной связи. Вверху – 3D СТМ-изображение, внизу – профиль поверхности

Fig.3. Cavity on graphite surface formed at tunnel voltage of -8.5 V, current of 300 nA, zero proportional link and minimum value of integral link (0.016) of feedback. At top is 3D STM image, below is surface profile

RESULTS AND DISCUSSION

Experiments have shown that the typical values of the feedback links used to obtain STM images are large for lithography. Even with the minimum value of the proportional link and the zero value of the integral link, needle jumps are observed with respect to the surface with an amplitude of up to $10-20$ nm, and accordingly the tunnel current increases abruptly. At the zero value of the proportional link and the minimum value of the integral link, the needle loses the surface. Such needle jumps during lithography can lead to additional mechanical

fracture of the surface and unstable etching results. Therefore, the data presented in Fig.1 were obtained with the minimum possible values of feedback links.

In the case of low voltage modulus, etching of the surface was not observed. When the voltage modulus was increased, at first, individual points appeared in the lithography region, which, in our assumption, are vacancies in the upper carbon layer of graphite. With further increase in the voltage modulus, the formation of cavities was observed. The increase in air humidity led to an increase in the etching rate

of the surface. Thus, at -6 V and 25% relative humidity, the cavity depth was 7 nm, and at 55% – 55 nm. It should be noted that the bottom of the formed cavities is not atomically smooth, as the initial surface of graphite. It can be assumed that fragments of the destroyed graphite lattice remain at the bottom, since when scanning the cavity with the help of STM, multiple failures appear on the images.

Taking into account the dependence of cavity depth on air humidity and the character of the bottom relief, we can assume a mixed etching mechanism



механическому разрушению поверхности и нестабильным результатам травления. Поэтому данные, представленные на рис.1, были получены при минимально возможных звеньях обратной связи.

В случае низких по модулю напряжений травление поверхности не наблюдалось. При повышении модуля напряжения, вначале в области литографии появлялись отдельные точки, которые, по нашему предположению, являются вакансиями в верхнем углеродном слое графита. При дальнейшем увеличении модуля напряжения наблюдалось формирование полостей. Увеличение влажности воздуха приводило к возрастанию скорости травления поверхности. Так, при -6 В и относительной влажности 25% глубина полости составила 7 нм, а при 55% - 55 нм. Стоит отметить, что дно формируемых полостей не является атомарно гладким, как исходная поверхность графита. Можно предположить, что на дне остаются фрагменты разрушенной графитовой решетки, так как при сканировании полости с помощью СТМ на изображениях появляются множественные сбои.

Учитывая зависимость глубины полостей от влажности воздуха и характер рельефа дна, можно предположить смешанный механизм травления графита: эмитированные электроны с иглы создают дефекты в решетке графита, по которым дальше идет электрохимическое окисление.

Особое внимание стоит обратить на полости с глубиной более 10 нм (рис.2). Их форма напоминает отпечаток СТМ-иглы, сделанный в поверхности графита. Здесь важную роль играет обратная связь, так как высота кончика иглы над

поверхностью должна постоянно уменьшаться, чтобы она успевала следовать за изменяющимся рельефом поверхности в процессе травления.

При проведении экспериментов при тех же параметрах окисления, но с нулевым пропорциональным звеном, когда положение иглы не меняется по высоте, глубина полостей оказывается существенно меньше (рис.3). В частности, при напряжении -8,5 В и относительной влажности 15% поверхность травится таким образом, что расстояние между кончиком иглы и графитом становится равным 10 ± 3 нм. На рис.3 поверхность графита имеет наклон, поэтому глубина полости изменяется от 4 до 12 нм слева-направо.

Во время травления между зондом и образцом нет постоянного тока, хотя протекание электрохимической реакции должно сопровождаться его появлением. Значение тока в предположении отсутствия побочных электрохимических реакций можно оценить как отношение количества протекшего заряда (ΔQ) ко времени травления полости (Δt):

$$I = \Delta Q / \Delta t, \quad (2)$$

$$\Delta Q = -4en(V_{ox}/V_{graph}), \quad (3)$$

где e - заряд электрона, n - степень окисления углерода, V_{ox} - объем полости, V_{graph} - объем элементарной ячейки графита. Параметры гексагональной ячейки графита: $a = 0,246$ нм, $c = 0,67$ нм [10]. Ячейка содержит четыре атома. Если предположить глубину травления 10 нм и окисление графита до CO ($n=2$), то величина тока равна около

of graphite: emitted electrons from the needle create defects in the graphite lattice, which are followed by electrochemical oxidation.

Particular attention should be paid to the cavity with a depth of more than 10 nm (Fig.2). Their shape resembles the imprint of an STM needle made in the surface of graphite. An important role is played by feedback, since the height of the tip of the needle above the surface must constantly decrease so that it can follow the changing surface relief during etching.

When carrying out experiments with the same oxidation parameters, but with a zero proportional link, when the position of the needle does not vary in height, the depth of the cavities is much smaller (Fig.3). In particular, at a voltage of -8.5 V and a relative humidity of 15%, the surface is etched in such a way that the distance between the tip of the needle and the graph becomes equal to 10 ± 3 nm. In Fig.3, the graphite surface has a slope, so the depth of the cavity varies from 4 nm to 12 nm from left to right.

During etching, there is no direct current between the probe and the sample, although the electrochemical reaction must be accompanied by its appearance. The current value, assuming no side electrochemical reactions, can be estimated as the ratio of the amount of leakage charge (ΔQ) to the time of etching of the cavity (Δt):

$$I = \Delta Q / \Delta t, \quad (2)$$

$$\Delta Q = -4en(V_{ox}/V_{graph}), \quad (3)$$

where e is the electron charge, n is the degree of carbon oxidation,

0,2 пА. С учетом шума микроскопа (около 10 пА) такой ток не может быть зарегистрирован.

При травлении без обратной связи скачки иглы вблизи поверхности отсутствуют. Несмотря на это, дно полостей оказывается неровным, что дополнительно подтверждает нашу гипотезу о характере механизма травления.

ВЫВОДЫ

На основе полученных экспериментальных данных предположено, что травление поверхности графита с помощью СТМ в условиях присутствия паров воды в атмосфере имеет смешанный механизм, сочетающий разрушение поверхности эмитированными с иглы электронами и ее локальное анодное окисление.

Подбор параметров обратной связи микроскопа имеет важное значение особенно при травлении глубоких структур. Для улучшения воспроизводимости результатов при малых глубинах травления (до 10 нм) целесообразно проводить процесс без обратной связи при постоянной высоте кончика иглы по координате Z над поверхностью.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-52-560001.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jaouen K., Henrotte O., Campidelli S., Jousset B., Derycke V., Cornut R. Localized electrochemistry for the investigation and the modification of 2D materials // *Applied Materials Today*. 2017. Vol. 8. P. 116-124.
2. Hiura H. Tailoring graphite layers by scanning tunneling microscopy // *Applied Surface Science*. 2004. Vol. 222. P. 374-381.
3. Tapaszto L., Dobrik G., Lambin P., Biro L.P. Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscopy lithography // *Nature nanotechnol.* 2008. Vol. 3. P. 397-401.
4. Kim D., Koo J.-Y, Kim J. Cutting of multiwalled carbon nanotubes by a negative voltage tip of an atomic force microscope: A possible mechanism // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 68. P. 113406. 1-4.
5. Albrecht T.R., Dovek M.M., Kirk M.D., Lang C.A., Quate C.F., Smith D.P.E. Nanometer-scale hole formation on graphite using a scanning tunneling microscope // *Applied Physics Letters*. 1989. Vol. 55. Is. 17. P. 1727-1729.
6. Мешков Г., Сеницына О., Яминский И. Новые разработки в области зондовой литографии // *НАНОИНДУСТРИЯ*. 2009. Vol. 2. P. 28-30.
7. Park J., Kim K.B., Park J., Choi T. and Seo Y. Graphite patterning in a controlled gas environment // *Nanotechnology*. 2011. Vol. 22. P. 335304.
8. Яминский И. Сканирующий зондовый микроскоп ФемтоСкан: новый инструмент для медицины // *НАНОИНДУСТРИЯ*. 2013. Vol. 5. P. 44-46.
9. Яминский И., Филонов А., Сеницына О., Мешков Г. Программное обеспечение "ФемтоСкан Онлайн" // *НАНОИНДУСТРИЯ*. 2016. Vol. 2. P. 42-46.
10. Эмсли Дж. Элементы. - М.: Мир, 1993. 255 с.

V_{ox} is the volume of the cavity, V_{graph} is the volume of the unit cell of graphite. Parameters of the hexagonal cell of graphite: $a = 0.246$ nm, $c = 0.67$ nm [10]. The cell contains four atoms. Assuming an etching depth of 10 nm and oxidation of graphite to CO ($n = 2$), the current value is about 0.2 pA. Taking into account the microscope noise (about 10 pA), this current can not be registered.

When etching without feedback, needle jumps near the surface are absent. Despite this, the bottom of the cavities

is uneven, which additionally confirms our hypothesis about the nature of the etching mechanism.

CONCLUSIONS

On the basis of the experimental data, it was suggested that the etching of the graphite surface by STM under the conditions of the presence of water vapor in the atmosphere has a mixed mechanism combining the destruction of the surface by electrons emitted from the needle and its local anodic oxidation.

The selection of the feedback parameters of the microscope is important, especially when etching deep structures. To improve reproducibility of results at small etching depths (up to 10 nm), it is expedient to carry out a process without feedback at a constant height of the tip of the needle along the Z coordinate above the surface. ■

The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research in the framework of the scientific project № 17-52-560001.