

Электросиловая микроскопия локальных электрических свойств пленок олово-фуллерит

Л. В. Баран

Исследованы изменения структуры, фазового состава и локальных электрических свойств пленок олово-фуллерит, полученных из совмещенного атомно-молекулярного потока и подвергнутых термическому отжигу в вакууме при $T = 450$ К. Методом электросиловой микроскопии (ЭСМ) выявлено, что свежеприготовленные пленки имеют нанокристаллическую гетерофазную структуру и неоднородное распределение вблизи поверхности z-составляющей градиента электрических сил, емкости и поверхностного потенциала. Установлено, что при отжиге в пленках увеличивается размер структурных элементов, образуется новая фаза Sn_xC_{60} , локальные электрические свойства становятся более однородными.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, электросиловая микроскопия, пленки олово-фуллерит, локальные электрические свойства.

Research of change of structure, phase composition and local electric properties of the tin – fullerite films are submitted. The films received of the combined atomic-molecular stream and subjected thermal annealing in vacuum under temperature $T = 450$ K. By method of electric force microscopy are revealed, that just prepared a film have nanocrystalline heterophase structure and heterogeneous distribution near to the surface of the Z-making of the gradient of electric forces, capacities and surface potential. Results of thermal annealing of tin-fullerite films are the size of structural elements increases, formation of the new Sn_xC_{60} phase. Local electric properties become more homogeneous.

Keywords: AFM, electric force microscopy, tin-fullerite films, local electric properties.

Введение

Создание новых материалов с наноразмерными элементами структуры — одно из приоритетных направлений научных исследований. Применение таких материалов в качестве структурных элементов различных микросхем требует детального исследования их свойств. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) позволяет с атомарным разрешением изучать не только структурные неоднородности материалов, но и выявлять области с различной проводимостью. Для этого разработаны методики ЭСМ, которые успешно реализуются на многих моделях сканирующих зондовых микроскопов различных производителей [1–3].

В работе представлены результаты исследования методом ЭСМ локальных электрических свойств пленок олово-фуллерит, подвергнутых термическому

воздействию. Интерес к исследованиям пленок олово-фуллерит обусловлен возможной перспективой их использования в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах [4, 5].

Методика эксперимента

Пленки олово-фуллерит получены методом термического испарения в вакууме на установке ВУП-5М. В качестве подложек использовали окисленные монокристаллические пластины кремния с ориентацией поверхности (111). Испарение металла и сублимация фуллеренов происходили одновременно из двух источников. Сублимация фуллеренов осуществлялась из танталовой эффузионной ячейки, нагретой до температуры 770 К. Толщина пленок $\text{Sn}-\text{C}_{60}$ составила 300 нм, атомная доля олова в образцах — 14 %. Исходные материалы C_{60} и Sn

имели чистоту не хуже, чем 99,9 % и 99,999 %, соответственно.

Пленки отжигали в малоинерционной вакуумной печи при 450 К в течение 2 ч. Остаточное давление паров воздуха в камере не превышало $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па. Фазовый состав пленок контролировали на дифрактометре “ДРОН – 4.13” в CuK_α -излучении. Методом АСМ исследовали топографию поверхности и локальные электрические свойства пленок олово-фуллерит. Измерения проводили на сканирующем зондовом микроскопе “Solver P47 PRO” (ЗАО “НТ-МДТ”, Зеленоград, Россия).

В ЭСМ для получения информации о свойствах поверхности используется электрическое взаимодействие между зондом и образцом. Если тонкий слой на подложке представляет собой полупроводник или диэлектрик, то он может содержать поверхностный заряд. Подавая между зондом и образцом постоянное и переменное напряжение, можно детектировать сигналы, пропорциональные распределению электрических сил вблизи поверхности, емкости и поверхностному потенциалу исследуемых пленок.

При проведении измерений образец устанавливается на подложку с пружинным контактом. Для исключения влияния рельефа поверхности на результаты исследования используется двухпроходная методика. На первом проходе сканируемой строки определяется рельеф поверхности по полуконтактному методу. На втором проходе зонд отводится от поверхности образца на расстояние dz . С помощью пьезодрайвера зонд приводится в колебательное состояние на резонансной частоте, между зондом и образцом подается постоянное напряжение смещения U_0 и (или) переменное напряжение $U \sin(\omega t)$ и осуществляется повторное сканирование. Зондовый датчик движется над поверхностью по траектории, повторяющей рельеф поверхности образца. Регистрируя изменения фазы, амплитуды колебаний зонда или напряжения U_0 в процессе сканирования, получаем соответственно пространственные распределения электрического поля, емкости или потенциала вблизи поверхности исследуемого образца [1].

В качестве зондовых датчиков использовали стандартные проводящие кантилеверы для полуконтактных методов (NSG10/TiN, резонансная частота $\omega = 266$ кГц, коэффициент жесткости 11,5 Н/м, толщина покрытия TiN 30 нм, радиус закругления зонда 35 нм, электросопротивление 100 мОм·см). Расстояние от зонда до поверхности на втором проходе составляло 10 нм (напряжение смещения 1 В) в методах ЭСМ и зонда Кельвина и 50 нм (напряжение смещения 3 В) в методе емкостной микроскопии.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Свежеприготовленные пленки олово-фуллерит имеют гранулированную структуру с двумя характерными размерами гранул: 40 – 60 и 130 – 170 нм (рис. 1). Методом рентгенофазового анализа установлено, что пленки $\text{Sn} - \text{C}_{60}$, полученные совместным осаждением, представляют собой гетерофазную структуру, состоящую из субкристаллического фуллерита гексагональной сингонии, нанокристаллического олова тетрагональной сингонии и отдельных нескоррелированных друг с другом молекул C_{60} , включенных в матрицу олова (рис. 2). Дифракционные пики олова уширены и смещены в сторону меньших углов по сравнению с соответствующими линиями, полученными в результате дифракции рентгеновского излучения на эталонном образце олова. Появление на дифрактограммах новых пиков с межплоскостным расстоянием 0,1570, 0,1465 нм может быть связано с образованием субструктур (упорядоченным чередованием слоев олова и фуллеренов) или интеркалированных фаз.

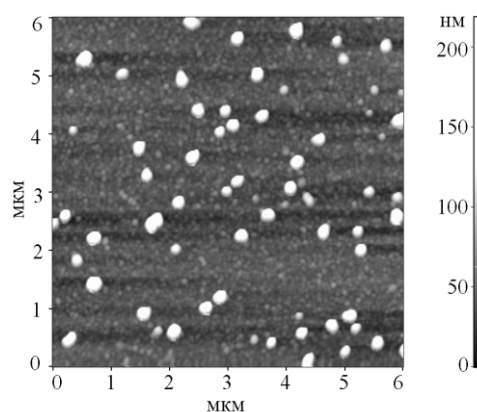


Рис. 1. Структура свежеприготовленных пленок олово-фуллерит.

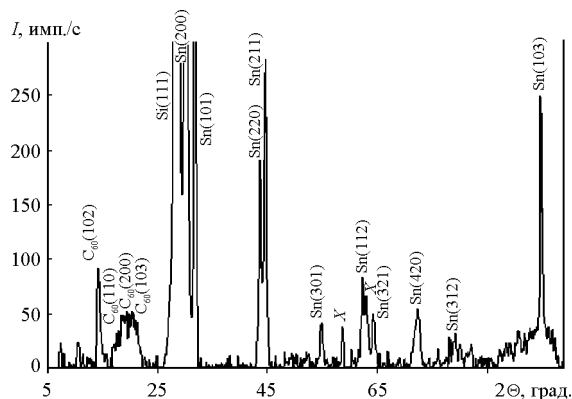


Рис. 2. Рентгенограмма свежеприготовленных пленок $\text{Sn} - \text{C}_{60}$.

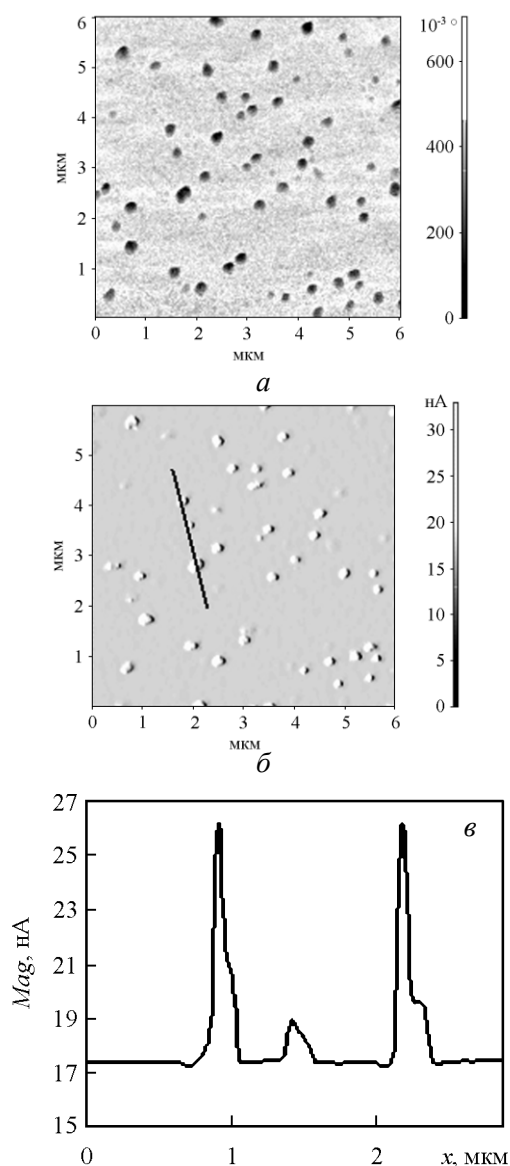


Рис. 3. ЭСМ-изображения распределения z-составляющей электрических сил (а), емкости (б) и профиля сечения емкости вдоль выделенной линии (в) вблизи поверхности пленок Sn – C₆₀.

Распределение электрических сил и ёмкости вблизи поверхности пленок олово-фуллерит неоднородно, о чем свидетельствует наличие контраста на изображениях (рис. 3): на однородном сером фоне выделяются яркие области. На ЭСМ-изображениях выделяются области с различной проводимостью, что свидетельствует о наличии разных фаз. Яркие области соответствуют фазе с меньшей проводимостью. Фуллерит обладает удельным электропротивлением 10^7 Ом·см [6], белое олово — 10 мкОм·см. Следовательно, яркие области на ЭСМ-изображениях

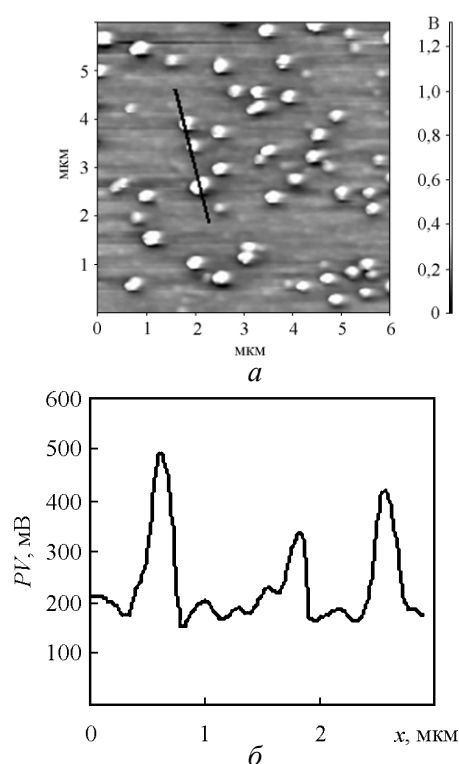


Рис. 4. ЭСМ-изображения распределения поверхностного потенциала свежеприготовленных пленок Sn – C₆₀.

соответствуют фазе, обогащенной фуллеритом, или чистому фуллериту. Измерения ёмкости системы зонд-образец и поверхностного потенциала свежеприготовленных пленок коррелируют с распределением z-составляющей электрических сил. Так, на ЭСМ-изображении емкости системы зонд-пленка Sn – C₆₀ можно выделить два характерных оттенка: яркие области, соответствующие участкам с большей емкостью, и области серого цвета, обладающие меньшей емкостью. Анализируя профиль сечения вдоль выделенного направления на изображении сигнала, пропорционального емкости (рис. 3в), можно сделать вывод, что ёмкость отдельных участков пленки отличается в 1,5 раза.

Среднее значение поверхностного потенциала свежеприготовленных пленок составляет 200 мВ, однако имеются области, в которых поверхностный потенциал составляет 500 мВ (рис. 4).

Полученные распределения емкости, поверхностного потенциала дают наглядную качественную характеристику локальных электрических свойств образцов. Появление ярких областей на изображениях емкости и поверхностного потенциала свидетельствует о присутствии диэлектрической фазы на поверхности. Этой фазой может быть фуллерит, островки которого появляются на поверхности при

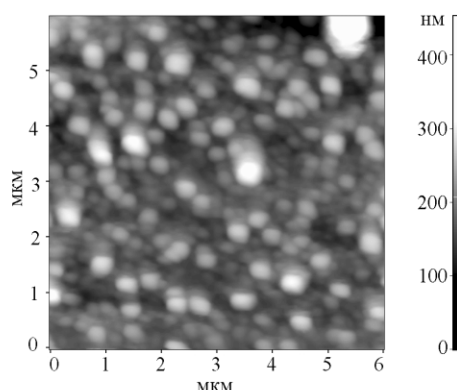


Рис. 5. Структура пленок олово-фуллерит после отжига при 450 К в течение 2 ч.

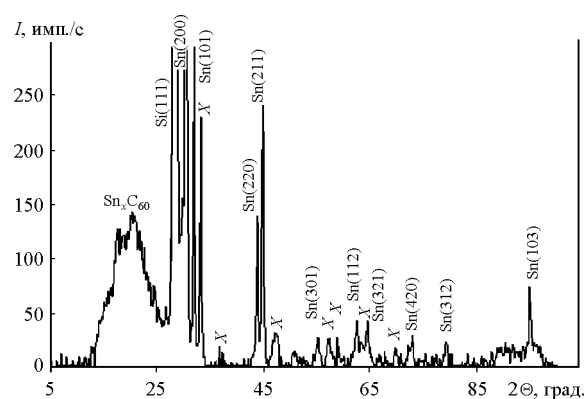


Рис. 6. Рентгенограмма пленок Sn – C₆₀ после отжига при 450 К в течение 2 ч.

конденсации пленки из совмещенного атомно-молекулярного потока.

После отжига при 450 К в течение 2 ч пленки олово-фуллерит сохраняют гранулированную структуру, при этом размер мелких гранул увеличивается в 2–3 раза и составляет 120–150 нм, крупные гранулы увеличиваются до 300 нм (рис. 5). На рентгенограммах отожженных образцов уменьшается интенсивность линий, соответствующих дифракции рентгеновского излучения на решетке тетрагонального олова, в области малых углов $2\theta = 10 - 26$ град. наблюдается гало, интенсивность которого превышает интенсивность рентгеновских максимумов фуллерита в пленках до отжига в 2–3 раза (рис. 6). Появляются новые рентгеновские рефлексы с межплоскостными расстояниями 0,2698, 0,2442, 0,1914, 0,1605, 0,1570, 0,1465, 0,1344 нм. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об образовании новой фазы Sn_xC₆₀.

Локальные электрические свойства пленок олово-фуллерит после отжига становятся более однородными (рис. 7, 8). Так, на ЭСМ-изображении z -составляющей градиента электрического поля

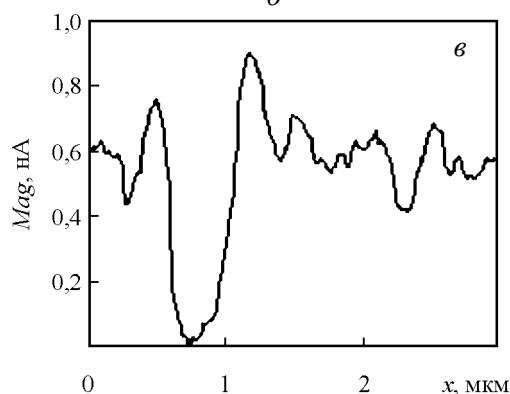
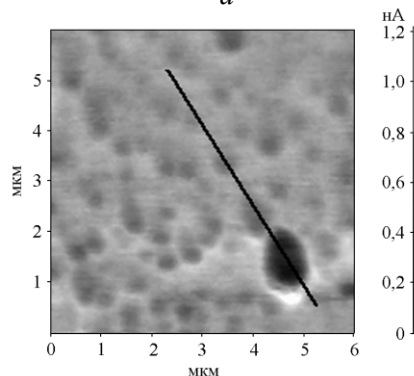
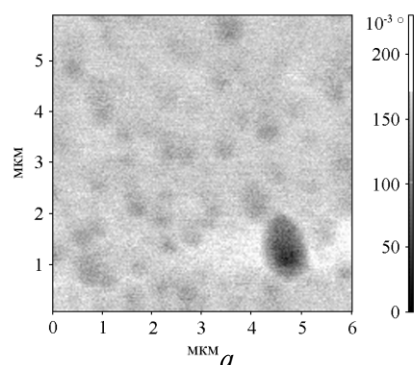


Рис. 7. ЭСМ-изображения распределения z -составляющей электрических сил (а), емкости (б) и профиля сечения емкости вдоль выделенной линии (в) вблизи поверхности пленок олово-фуллерит после отжига при 450 К в течение 2 ч.

равномерный серый фон свидетельствует об однородности фазового состава исследуемой части образца. Среднее значение сигнала, пропорционального емкости системы зонд – отожженный образец, составляет 0,5 нА, что в 35 раз меньше аналогичной величины для свежеприготовленных пленок. Поверхностный потенциал пленок после отжига уменьшается в 3 раза. Измеренные локальные электрические свойства отожженных пленок подтверждают данные, полученные методом рентгенофазового анализа, об образовании новой фазы в системе олово-фуллерит.

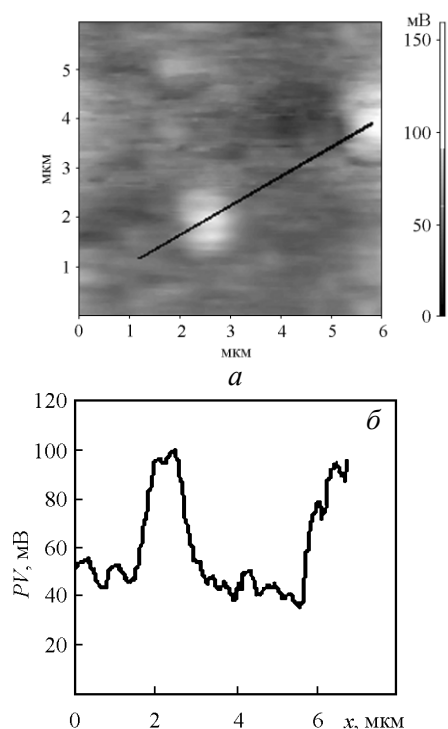


Рис. 8. ЭСМ-изображения распределения поверхностного потенциала пленок $\text{Sn} - \text{C}_{60}$ после отжига при 450 K в течение 2 ч.

Выводы

1. В результате проведенных исследований установлено, что при конденсации на окисленный монокристаллический кремний атомов олова и молекул фуллерена из совмещенного атомно-молекулярного потока формируется гранулированная структура пленки с двумя характерными размерами гранул: 40–60 и 130–170 нм.

2. Пленки олово-фуллерит состоят из тетрагонального олова и фуллерита гексагональной модификации. Методом ЭСМ установлено, что крупные гранулы размером 130–170 нм представляют собой диэлектрическую фазу, емкость которой и поверхностный потенциал в 3 и 2 раза, соответственно, больше значений емкости и поверхностного потенциала локальных участков пленки, образованных гранулами размером 40–60 нм.

3. Термический отжиг пленок олово – фуллерит при 450 K в течение 2 ч приводит к значительным структурно-фазовым изменениям в пленках: размер гранул увеличивается до 300 нм, образуется новая фаза Sn_xC_{60} , локальные электрические свойства становятся более однородными.

Литература

1. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004, 144 с.
2. Girard P. Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors. Nanotechnology, 2001, no. 12, p. 485 – 490.
3. Сушко А. Атомно-силовые микроскопы: проблема выбора. Фотоника, 2007, № 5, с. 14 – 19.
4. Wei-Ming Zhang, Jin-Song Hu, Yu-Guo Guo, Shu-Fa Zheng, Liang-Shu Zhong, Wei-Guo Song, Li-Jun Wan. Tin-Nanoparticles Encapsulated in Elastic Hollow Carbon Spheres for High-Performance Anode Material in Lithium-Ion Batteries. Advanced Materials, 2008, v. 20, no. 6, p. 1160 – 1165.
5. Guanglei Cui, Yong-Sheng Hu, Linjie Zhi, Dongqing Wu, Ingo Lieberwirth, Joachim Maier, Klaus Mullen. A One-Step Approach Towards Carbon-Encapsulated Hollow Tin Nanoparticles and Their Application in Lithium Batteries. Small, 2007, v. 3, no. 12, p. 2066 – 2069.
6. Мастеров В.Ф. Физические свойства фуллеренов. Соросовский образовательный журнал. 1997, № 1, с. 92 – 99.

Баран Людмила Владимировна — Белорусский государственный университет (г. Минск, Беларусь), кандидат физико-математических наук, заместитель заведующего отделом обслуживания научных исследований. Специалист в области физики тонких пленок, сканирующей электронной и зондовой микроскопии. E-mail: brlv@mail.ru