

## ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

**О контрасте сопротивления террас на графите**В. В. Швец<sup>1,a</sup>, О. В. Сеницына<sup>2,3,b</sup>, Г. Б. Мешков<sup>1,2,3</sup>, И. В. Яминский<sup>1,2,3</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН. Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28.<sup>3</sup>Центр перспективных технологий. Россия, 119311, Москва, ул. Строителей, 4-5-47.E-mail: <sup>a</sup>vschvets@polly.phys.msu.ru, <sup>b</sup>sinitsyna@gmail.com

Статья поступила 09.02.2010, подписана в печать 11.05.2010

Недавно разработанный метод сканирующей резистивной микроскопии (СРМ) зарекомендовал себя как высокоточный инструмент для исследования проводящих свойств поверхностей. Он отличается от традиционной атомно-силовой микроскопии тем, что позволяет одновременно получать информацию и о топографии, и о сопротивлении контакта зонда и образца. В данной работе этот метод применялся для исследования проводящих свойств поверхности высокоориентированного пиролитического графита. Ряд экспериментальных фактов, установленных нами, свидетельствует о том, что область применения метода СРМ при проведении исследований нанобъектов на графитовой подложке ограничена пространством атомных террас, поскольку при прохождении атомных ступеней меняется состояние контакта зонда и образца, что оказывает колоссальное влияние на его проводящие свойства.

*Ключевые слова:* графит, высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), сканирующая резистивная микроскопия.

УДК: 53.087.22. PACS: 68.37.Ps.

**Введение**

Фундаментальный и прикладной интерес к углеродным материалам связан с их необычными физическими свойствами. В частности, графен, углеродные нанотрубки, обладающие уникальными электронными свойствами, рассматриваются как альтернатива кремнию — материалу, лежащему в основе современной электроники. С использованием углеродных материалов уже созданы образцы транзисторов, полевых эмиттеров, высокочувствительных сенсорных элементов и других устройств [1–3]. В зондовой микроскопии особого внимания заслуживает высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ). Кристаллы графита имеют слоистое строение и при скалывании образуют стабильные на воздухе атомно-гладкие поверхности значительной протяженности, которые очень удобно использовать в качестве подложек для изучения фуллеренов, ДНК, вирусов и многих других нанобъектов. Проводимость и гидрофобность делают ВОПГ необыкновенно привлекательным в роли электрода для электрополимеризации (например, анилина [4]) и электроосаждения нанонитей различных сплавов [5].

Идеальным инструментом для исследования проводящих свойств ВОПГ является сканирующая резистивная микроскопия (СРМ). В основе метода СРМ лежат принципы работы атомно-силового микроскопа (АСМ), но дополнительно к топографии измеряется ток, протекающий через контакт зонда с поверхностью образца [6]. СРМ позволяет с высоким пространственным разрешением изучать проводящие свойства поверхностей. Ее удобно использовать, например, для исследова-

ния износа проводящих пленок [7] или изучения процесса старения Li-ионных аккумуляторов [8]. С помощью метода сканирующей резистивной микроскопии обнаружено различие в проводимости атомных террас на графите [9]. В работе [10] геометрия контакта между зондом и образцом предполагается неизменной в процессе сканирования ВОПГ, поэтому контраст террас в СРМ связывают с неоднородными свойствами поверхности образца, в частности с различием в подвижности электронов для разных террас.

В настоящей работе показано, что для ВОПГ вышеуказанное предположение не всегда верно. Так, при переходе через атомные ступени имеет место модификация острия зонда, что является одной из причин наблюдаемого в СРМ контраста атомных террас на графите.

**1. Эксперимент**

Для исследования использовался свежесколотый высокоориентированный пиролитический графит с углом мозаичности 0.8 и 0.4 град. Использовались коммерческие кантилеверы с платиновым покрытием  $\text{IrC-10 Pt}$ . По оценке производителя, радиус кривизны иглы для них составляет  $\sim 35$  нм, жесткость 0.1 Н/м. Измерения проводящих свойств поверхности графита проводились методом сканирующей резистивной микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе ФемтоСкан (Центр перспективных технологий, Россия). В АСМ-части фиксировалась сила взаимодействия зонда с поверхностью по изгибу балки, определяемому с помощью луча лазера и фотодиода, а в СРМ-части с помощью линейного операционного усилителя независимо измерялся ток  $I$ ,

протекающий через контакт зонда с поверхностью при поддерживаемом постоянным напряжении. Таким образом, мы получали одновременно рельеф и картину распределения сопротивления растекания для исследуемой поверхности. Сканирование проводилось в режиме постоянной силы.

**1.1. Расчет измеряемого сопротивления**

Электрическая схема для измерения сопротивления контакта зонд-образец представлена на рис. 1. Ток, протекающий через контакт, связан с выходным напряжением следующим соотношением:  $I = U/R_0$ . Расчет схемы дает

$$R = \frac{b}{a+b} \left( \frac{U_t}{I} - a \right) + \frac{U_x}{I}. \quad (1)$$

Неизвестное напряжение смещения  $U_x$  можно найти, сняв зависимость  $I(U_t)$  в точке, и так как  $I(U_t) = (\frac{b}{a+b}U_t + U_x)/(R + \frac{ab}{a+b})$ , то в точке  $U_t^0$ , где  $I(U_t^0) = 0$ , получаем  $U_x = -\frac{b}{a+b}U_t^0$ . Как показывает эксперимент,  $U_x$  почти не меняется после настройки лазера и подвода к образцу. Появление напряжения смещения связано с нагревом контактной области лучом лазера и возникновением термо-эдс. Измеряемое сопро-

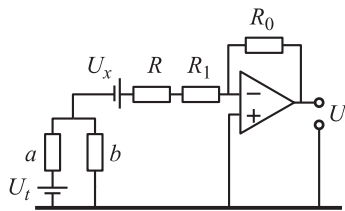


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема микроскопа:  $U_t$  — подаваемое напряжение;  $U_x$  — напряжение смещения, возникающее при контакте из-за эмиссии электронов и воздействия излучения лазера;  $U$  — выходное напряжение;  $R_0$  — сопротивление обратной связи, 1 ГОм;  $R$  — рассчитываемое сопротивление, включает в себя сопротивление зонда, контакта и дополнительно включенный резистор 1 МОм;  $a = 14980$  Ом,  $b = 15.8$  Ом — сопротивления в резистивном делителе

тивление включает следующие компоненты: сопротивление зонда, сопротивление контакта зонда и образца, сопротивление образца и сопротивление остальных элементов электрической цепи, которое пренебрежимо мало.

**1.2. Оценка сопротивления зонда и образца**

Исходя из геометрической формы зонда и свойств его проводящего покрытия, можно оценить его вклад в сопротивление. Для этого представим зонд как последовательность трех сопротивлений: сопротивления балки, сопротивления покрытия усеченной четырехгранной пирамиды и сопротивления контактной площадки.

Сопротивление балки:

$$R_{\text{beam}} = \rho \frac{L}{Dd}, \quad (2)$$

где  $L$  — длина балки,  $D$  — ее ширина,  $d$  — толщина напыления,  $\rho$  — удельное сопротивление проводящего покрытия.

Сопротивление контактной площадки:

$$R_{\text{area}} = \rho \frac{d}{\pi r^2}; \quad (3)$$

здесь  $r$  — радиус кривизны острия.

Сопротивление напыления на пирамиде вычисляется следующим образом:

$$R_{\text{pyr}} = \int_H^h \frac{\rho dx}{S(x)} = \int_H^h \frac{\rho dx}{Ax + B} = \frac{\rho}{A} \ln \left( \frac{AH + B}{Ah + B} \right), \quad (4)$$

где  $H$  — высота пирамидки вместе с отсеченной частью,  $h$  — высота отсеченного куска,  $Ax$  — площадь прямоугольников в сечении пирамиды горизонтальной плоскостью (рис. 2),  $A = \sum d \cos \varphi_{ij} \sqrt{\text{tg}^2 i + \text{tg}^2 j}$ ,

$$B = \frac{d^2}{2} \sum \cos \varphi_{ij} \cos \varphi_{jk} \text{tg} j \left( \frac{\text{tg} i + \text{tg} k}{\sqrt{\text{tg}^2 i + \text{tg}^2 j} \sqrt{\text{tg}^2 j + \text{tg}^2 k}} \right)$$

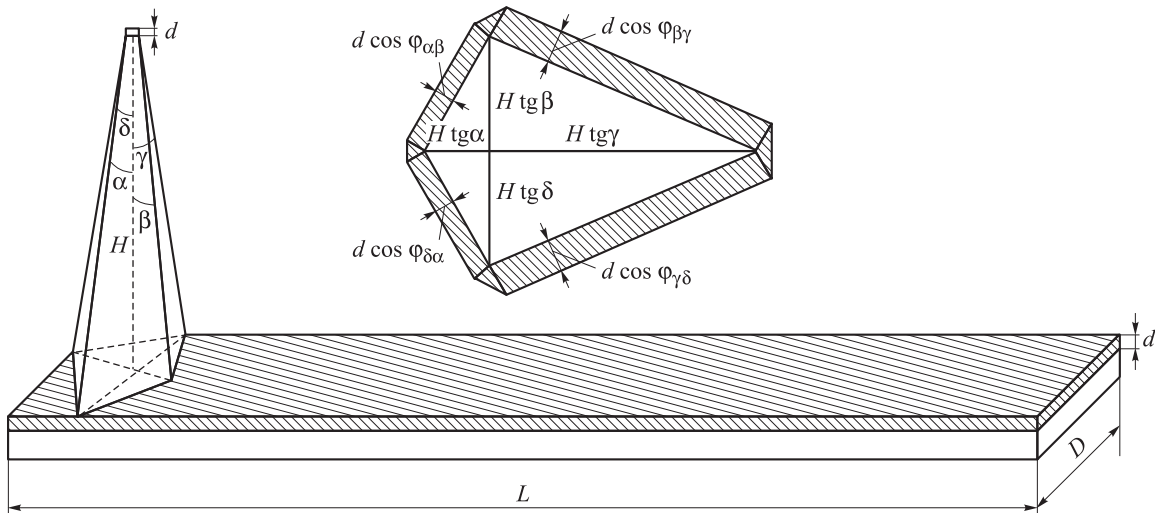


Рис. 2. К расчету сопротивления кантилевера. Вверху — сечение пирамиды горизонтальной плоскостью у ее основания

— площадь треугольников на углах четырехугольника сечения,  $\varphi_{ij}$  — угол с вертикалью той грани, ребра которой составляют с вертикалью углы  $i$  и  $j$ :

$$\cos \varphi_{ij} = \cos i \frac{\sqrt{tg^2 i + tg^2 j}}{\sqrt{\sin^2 i + tg^2 j}}, \quad i, j = \alpha, \beta, \gamma, \delta.$$

Подставляя характерные значения параметров для платинового кантилевера в формулы (2)–(4), получаем суммарное сопротивление 35 Ом.

Сопротивление самого графитового образца составляет менее 100 Ом. А измеряемое в эксперименте сопротивление имеет характерные значения 0.7–100 МОм. Следовательно, основной вклад дает именно сопротивление контакта.

## 2. Результаты

Было получено, что поверхность графита не является равномерно проводящей, а состоит из областей различной проводимости — на различных террасах графита наблюдается различное контактное сопротивление. Типичная картина поверхности графита, полученная с помощью СРМ, представлена на рис. 3, более светлые области соответствуют большей высоте в топографии и большему току и, следовательно, большей проводимости в СРМ-изображении. Было обнаружено, что картина распределения контактного сопротивления

для одной и той же области на поверхности графита меняется при изменении направления сканирования. При прямом проходе зонд движется справа налево, при обратном — слева направо.

Анализ множества полученных кадров показал, что существует взаимосвязь между проводимостью и топографией. В большинстве случаев проводимость увеличивается, если зонд поднимается на более высокую террасу с более низкой, и падает, если зонд опускается с высокой террасы вниз. Резким изменениям проводимости почти всегда соответствуют крутые изменения рельефа, при этом ямы обладают высоким сопротивлением, а верхние террасы — низким. Это соответствует результатам [10], где также было получено, что высоколежащие террасы ВОПГ обладают большей проводимостью. Особенно наглядно связь проводимости и рельефа проявляется в случаях, когда на террасе находится небольшой выступающий дефект — это влечет за собой резкое изменение сопротивления во всей части строки сканирования после прохождения этого дефекта. Таким образом, проводимость контакта в значительно большей степени зависит от предыстории взаимодействия зонд-образец, чем от локальных изменений физических свойств поверхности. Приведем два количественных примера: на террасе со средним сопротивлением 2.5 МОм (что соответствует току 5 нА) в одной строке сканирования после прохождения

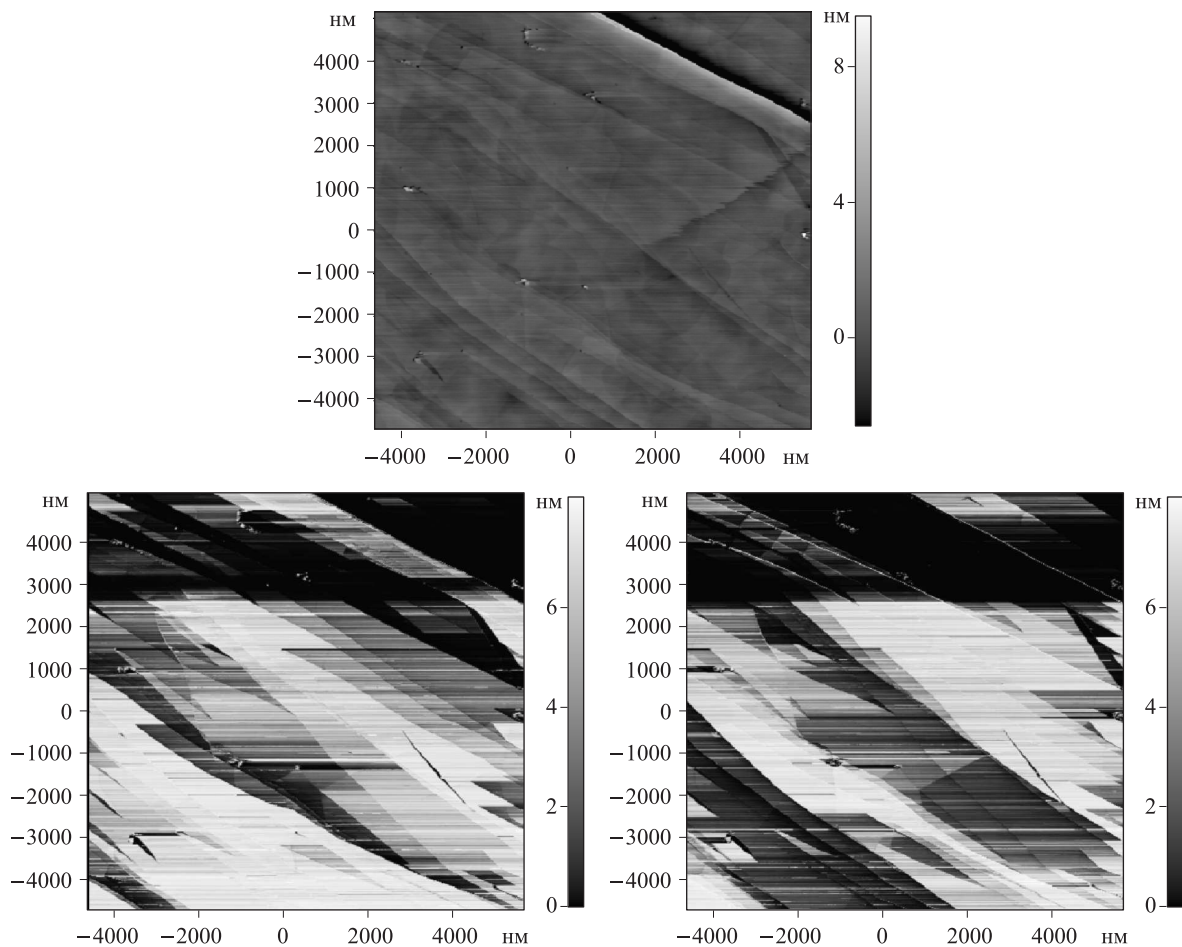


Рис. 3. Картина поверхности ВОПГ 0.8, полученная с помощью СРМ. Вверху — топография, снизу — проводимость: для прямого прохода (слева) и для обратного (справа)

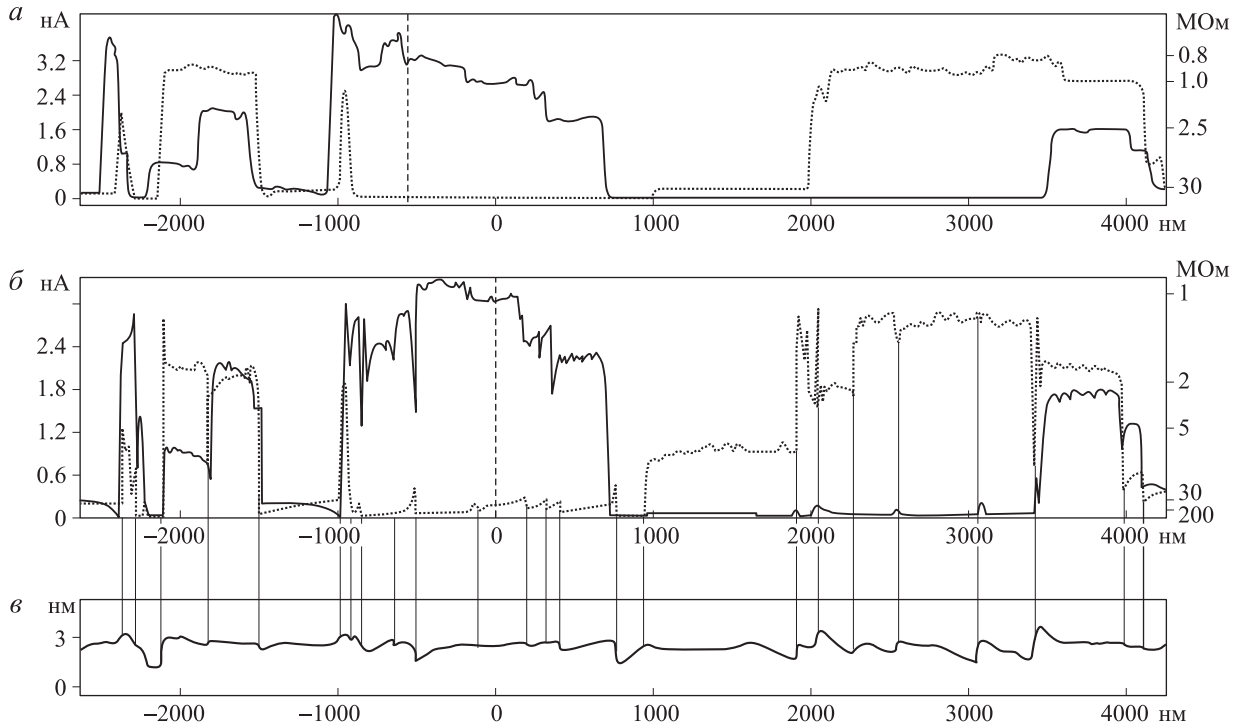


Рис. 4. Профиль токов для большой скорости сканирования 7 Гц (а), для скорости сканирования 8 мГц (б) и топография для одной строки сканирования (в). Пунктирной линией обозначен проход в прямом направлении, сплошной — в обратном. Видно соответствие между крупными ступенями тока и резкими изменениями высоты на топографии

дефекта высотой 3.8 нм ток падает до нуля; во втором случае сопротивление увеличивается с 2 до 57 МОм (соответственно ток падает с 5.8 до 0.3 нА) на дефекте высотой 1.5 нм. Изменение сопротивления контакта происходит не в окрестности дефекта, а точно в месте расположения дефекта.

Вышеизложенные данные свидетельствуют о том, что при прохождении иглой дефектов происходит изменение геометрии контакта зонда с образцом. Оно может быть связано с изменением площади контакта за счет изменения угла наклона зонда к поверхности или с присоединением к нему проводящих углеродных наночастиц.

При движении вдоль любой террасы сила трения меняется незначительно, но при прохождении ступени она увеличивается на несколько порядков, после чего на гладкой террасе так же быстро восстанавливается до первоначального значения. Таким образом, контраст проводимости террас не может быть объяснен изменением площади контакта за счет изменения угла наклона иглы к поверхности, так как трение на террасах примерно одинаковое и изменения угла наклона зонда к поверхности слишком быстро спадают. При увеличении скорости сканирования одной и той же строки сила трения на ступенях возрастает, однако при этом исчезают выбросы в значения силы тока на границах террас (рис. 4). Соответственно отсутствует однозначная связь между латеральными силами и сопротивлением контакта. Также экспериментально не выявлена и зависимость изменений в силе тока при переходе с одной террасы на другую от высоты соответствующей ступени.

Вариации значений силы тока вдоль строки скани-

рования в пределах одной террасы оказываются значительно (примерно в три раза) меньше, чем вариации значений силы тока поперек строк сканирования даже при исключении из рассмотрения строк, проходящих через дефекты на поверхности. Однако при отсутствии в поле сканирования дефектов на поверхности графита вариации значений силы тока незначительны. Это свидетельствует в пользу того, что идет некоторый случайный процесс, при котором кантилевер, перемещаясь на более высокий участок, собирает проводящие частицы графита с поверхности и двигает их дальше по террасе. Накопление таких проводящих частиц вокруг зонда улучшает электрический контакт с поверхностью. Однако результатом движения зонда через ступеньку может быть также частичная или полная потеря электрического контакта между зондом и поверхностью графита. Возможность восстановления проводящей способности зонда присоединением к его острию графитовых чешуек отличает графит от остальных материалов, сканирование которых приводит только к постепенному истиранию проводящей поверхности зонда.

### Заключение

Для ВОПГ экспериментально было получено, что сопротивление контакта проводящего покрытия зонда и поверхности графита может изменяться в широком диапазоне: от 0.7 до 100 МОм. На основе полученных экспериментальных данных мы полагаем, что наблюдаемое различие в сопротивлении атомных террас на поверхности графита связано не только с глубиной их залегания друг относительно друга, но и с изменением состояния контакта зонд–поверхность при прохождении ступеней за счет модификации острия зонда части-

цами графита. Поэтому при применении графита как подложки для количественных СРМ-исследований нанообъектов следует выбирать атомно-гладкие участки поверхности, на которых состояние контакта зонда с образцом остается практически неизменным в процессе сканирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Роснауки и Рособразования (02.512.11.2279, П255, П717, П973), НАТО (программа «Наука для мира», СBN.NR.NRSFP 983204) и РФФИ (гранты 10-04-01574-а и 10-02-06030-г).

### Список литературы

1. *Chen Z., Lin Y.-M., Rooks M.J., Avouris P.* // *Physica E*. 2007. **40**. P. 228.
2. *Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V. et al.* // *Nat. Mater.* 2007. **6**. P. 652.
3. *Елецкий А.В.* // *Российские нанотехнологии*. 2007. **2**, № 5–6. С. 6.
4. *Hwahg B.J., Santhaman R., Wu C.R., Tsai Y.W.* // *J. Solid State Electrochem.* 2001. **5**. P. 280.
5. *Yaokun Xiao, Gang Yu, Juan Yuan et al.* // *Electrochim. Acta*. 2006. **51**. P. 4218.
6. *Shafai C., Thomson D.J., Simard-Normandin M.* // *J. Vac. Sci. Technol.* 1994. **B12**, N 1. P. 378.
7. *Palacio M., Bhushan B.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. **315**. P. 261.
8. *Nagpure S.C., Bhushan B., Babu S., Rizzoni G.* // *Scripta Materiala*. 2009. **60**. P. 933.
9. *Мешков Г.Б., Яминский И.В.* // Пятая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». 18–23 октября 2006 г. М., 2006. С. 125.
10. *Banerjee S., Sardar M., Gayathri N. et al.* // *Phys. Rev.* 2005. **72**. P. 075418.

### About the conductivity landscape of highly oriented pyrolytic graphite surface

V. V. Shvets<sup>1,a</sup>, O. V. Sinitsyna<sup>2,3,b</sup>, G. B. Meshkov<sup>1,2,3</sup>, I. V. Yaminsky<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> *Department of Polymer and Crystal Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*

<sup>2</sup> *A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilova str. 28, Moscow 119991, Russia*

<sup>3</sup> *Advanced Technologies Center. Stroitelei str. 4-5-47, Moscow 119311, Russia.*

*E-mail: <sup>a</sup> vschvets@polly.phys.msu.ru, <sup>b</sup> sinitsyna@gmail.com.*

Recently developed technique of scanning resistance microscopy (SRM) has recommended itself as a very sensitive tool for investigation surface conductive properties with a high spatial resolution. It is different from conventional atomic-force microscopy in possibility to obtain simultaneously data about topography and conductivity of the sample. This method was used for investigation the conductive properties of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG). The number of obtained experimental facts points area where the SRM is numerically applicable for nanoobject research on graphite surface has to be restricted by the surface of atomic terrace, because the state of contact is changing in the moment of crossing atomic steps and it has an impact on conducting properties.

*Keywords:* graphite, highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), scanning resistance microscopy (SRM).

*PACS:* 68.37.Ps.

*Received 9 February 2010.*

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2010).

### Сведения об авторах

1. Швец Виолетта Валерьевна — студентка; тел.: (495) 939-10-09, e-mail: vschvets@polly.phys.msu.ru.
2. Синицына Ольга Валентиновна — канд. хим. наук, науч. сотр.; тел.: (499) 135-80-35, e-mail: sinitsyna@gmail.com.
3. Мешков Георгий Борисович — канд. физ.-мат. наук, науч. сотр.; тел.: (495) 939-10-09, e-mail: meshkov@polly.phys.msu.ru.
4. Яминский Игорь Владимирович — докт. физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-10-09, e-mail: yaminsky@nanoscopy.org.