Тестирование диэлектрических покрытий для исследований элементарных флуктуаций заряда методами сканирующей кельвин-зонд микроскопии

© В.Д. Родин [1,2], В.Ю. Аксенов [1], А.В. Анкудинов [1], В.О. Большаков [1], А.С. Власов [1], Ю.А. Жарова [1], И.В. Илькив [3], Р.В. Левин [1], А.В. Малевская [1], А.М. Минтаиров [1]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
[2] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),
197022 Санкт-Петербург, Россия
[3] Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vdrodin@stud.etu.ru

Поступила в Редакцию 5 мая 2025 г.
В окончательной редакции 24 июня 2025 г.
Принята к публикации 18 сентября 2025 г.

Используя метод сканирующей зондовой микроскопии, исследованы рельеф и вариации поверхностного потенциала у диэлектрических покрытий MgF_2, SiN_x, SiO_2, полученных соответственно методами термического испарения, плазмоактивированного химического осаждения и термического окисления кремния. По сравнению с первыми двумя покрытиями пространственные флуктуации объемного заряда у SiO_2-покрытия минимальны. Это позволило, исследуя методом сканирующей кельвин-зонд микроскопии значения электрического потенциала Au-наночастиц на таком покрытии, продемонстрировать возможность регистрации одноэлектронных скачков заряда на наночастицах.

Ключевые слова: сканирующая кельвин-зонд микроскопия, закон квантования электрического заряда.

DOI: 10.61011/FTP.2025.06.61955.8008

1. Введение

В настоящее время имеется ряд наблюдений эффектов, которые можно связать с наличием дробного заряда электрона. Они обнаружены и исследованы в полупроводниковых системах с двумерными электронами в режиме дробного квантового эффекта Холла в сильном магнитном поле [1,2] и вигнеровских квантовых точках в нулевом магнитном поле [3]. В вигнеровских квантовых точках дробный заряд формируется за счет спонтанной генерации вихрей квантов магнитного потока одночастичными квантовыми состояниями электронов. Условием формирования таких магнитоэлектронных состояний является вигнеровская локализация, которая возможна в любой системе с двумерными электронами при концентрации ниже критической, что выполняется и для большинства металлов. Особый интерес к исследованию таких состояний в металлах представляет регистрация дробного заряда металлических наночастиц, рассмотренная более 100 лет назад Эйренхафтом [4]. Эксперимент Эйренхафта заключался в наблюдении движения заряженных металлических наночастиц в вакууме под действием электрического поля, а определение величины заряда опиралось на сложный электростатический расчет. В настоящей работе мы с помощью метода сканирующей кельвин-зонд микроскопии (СКЗМ, scanning Kelvin probe microscopy, SKPM) реализовали непосредственные измерения вариаций заряда металлических наночастиц с чувствительностью, существенно лучшей величины элементарного заряда. Для этого использовалась специальная модельная структура, плоский конденсатор на основе кремния с микроапертурами в верхнем металлическом контакте на изолирующем зазоре из SiO_2, в которых располагались наночастицы. Выбор материала подложки определили результаты СКЗМ исследований распределений заряда в ней. Такие исследования, кроме того, интересны как удобная прямая диагностика пассивирующих свойств диэлектрических покрытий. Известно, что использование диэлектриков с внедренными „коронарными“ зарядами является одним из базовых методов пассивации поверхности полупроводников, в частности кремниевых солнечных элементов, однако характеризация таких покрытий происходит чаще косвенными методами, такими как, например, измерение времени жизни неравновесных носителей [5,6].

Новизна представляемого исследования состоит в реализации возможности изучения тепловых флуктуаций потенциала уединенной проводящей частички, одноэлектронной динамики ее потенциала с помощью СКЗМ. В частности, наблюдались скачкообразные изменения потенциала частички в зависимости от времени, при развертке напряжения на конденсаторе, плавно меняющем заряд на поверхности микроотверстия с частичкой на доли элементарного заряда. Исследования зарядовых состояний наночастиц методами сканирующей зондовой микроскопии ведутся достаточно активно [7–10]. Существенное отличие от нашего подхода заключается в

использовании частичек по размерам, на порядок меньших, с кулоновской энергией значительно выше тепловой. Кроме того, изучаются не одиночные частички на изоляторе микронной толщины, а массивы наночастиц с характерной плотностью 10^3 шт./мкм^2, отделенных от проводящей подложки туннельно прозрачным [7–9] слоем диэлектрика. Флуктуации потенциала проводящей частички, лежащей на диэлектрике, определяются не только вариацией заряда самой частички (собственный зарядовый шум), но и поведением внешних зарядов в диэлектрике (наведенный зарядовый шум).

В отсутствие внешних зарядов частичка с зарядом Q имеет потенциал $\sim Q/R$. Внешние заряды, локализованные на ловушках в диэлектрике вдалеке от частички (на расстояниях $\gg R$), создают в области с частичкой дальнее поле E_1, которое не проникает в частичку из-за наведенного заряда, диполя. Соответствующая добавка к потенциалу частички $\sim E_1 R$. Внешний заряд Q_2 на одиночной ловушке диэлектрика в непосредственной близости с частичкой создает ближнее поле E_2. Экранирование этого поля внутри частички дает в потенциал частички вклад $\sim Q_2/R$.

Чтобы исследовать, например, связь амплитуды собственного зарядового шума с размерами частички, требуется минимизировать наведенный зарядовый шум. Для снижения вклада внешних зарядов в потенциал частички нужен диэлектрик с низкой плотностью ловушек, т.е. малым объемным зарядом и, как следствие, E_1. Если при этом ловушки глубокие, с энергией, существенно большей тепловой, и энергией захвата заряда на саму частичку, то нивелируется и паразитный вклад от E_2 в потенциале частички.

Сказанное выше обосновывает цель работы, а именно: оптимизацию специальной модельной структуры на основе подложек кремния с микронными диэлектрическими покрытиями для детектирования зарядовых состояний и тестирования возможностей сканирующей зондовой микроскопии для обнаружения одноэлектронных и субэлектронных зарядовых состояний в Au-наночастицах. С помощью метода СКЗМ были исследованы различные диэлектрические покрытия, изготовленные методами плазма-активированного и термического нанесения, а также термического окисления.

2. Эксперимент

В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния (c-Si) p-типа и кристаллографической ориентации (100). На поверхности чистых c-Si пластин формировались слои диэлектриков SiN_x, MgF_2, SiO_2, полученные методами термического испарения (MgF_2), плазмоактивированного химического осаждения (SiN_x) и высокотемпературного окисления в парах воды (SiO_2).

Для осаждения слоя SiN_x использовалась установка плазмоактивированного пиролиза (Rokappa). Осаждение осуществлялось при пониженном давлении ($\sim 10^{-7}$ Торр) с использованием ВЧ-плазмы. В ходе процесса реактивные газы (моносилан, аммиак, гелий) через фильеры подаются в верхнюю часть рабочей камеры, где они разлагаются под влиянием разряда мощностью 50 Вт, возбуждаемого резонатором с частотой ~ 13.5 МГц. При этом плазменное стимулирование реакции снижает температуру осаждения слоя диэлектрика, ускоряет диссоциацию молекул рабочих газов, генерирует радикалы, интенсифицирует диффузию частиц к подложке и миграцию их по поверхности подложки, способствует реиспарению адсорбированных частиц, что повышает скорость образования зародышей, островков и в целом пленок. Данный метод позволяет формировать сплошные слои SiN_x толщиной от 10–20 нм.

Для формирования слоя MgF_2 использовалась установка ВУП-5, на которой проводилось термическое напыление. Навеска MgF_2 помещалась в тигель из молибдена, при достижении в камере вакуума $\sim 10^{-6}$ Торр тигель нагревался с помощью электрического тока до температуры, обеспечивающей испарение материала. Толщина напыленного слоя MgF_2 зависит от массы навески. Максимальная толщина однородного слоя составила 350 нм. Дальнейшее увеличение толщины приводило к растрескиванию слоя из-за перегрева образца в процессе напыления.

Для формирования слоя SiO_2 на поверхности монокристаллического кремния (c-Si) в качестве исходной подложки использовалась пластина p-типа, с $\rho = 18$ мОм $\cdot$ см и кристаллографической ориентацией (100). Пластина была порезана и прошла этапы стандартной отмывки. Методом термического окисления в парах воды при температуре 1100 °C в течение 4 ч был выращен слой SiO_2 толщиной $\delta = 1.4$ мкм. Данные по толщине диоксида кремния были получены методом спектральной эллипсометрии на спектральном эллипсометре Semilab 2000.

Измерения методом СКЗМ проводились в обычной и разреженной атмосфере (остаточное давление $P \sim 10^{-2}$ Торр) в вакуумной камере на установке NT-MDT Integra Aura. Использовались проводящие контактные кантилеверы модели CSG30, с умеренной жесткостью балки и достаточно высокочастотным резонансом, что способствовало повышению чувствительности СКЗМ измерений поверхностного потенциала (SP) в динамических режимах амплитудной (AM) и фазовой (PM) модуляции.

3. Результаты

3.1. СКЗМ-измерения

На рис. 1 представлены результаты СКЗМ-измерений слоев. Морфология поверхности по высоте представлена на верхних рисунках, распределение потенциала — на нижних, в таблице собраны результаты математической обработки полученных данных (среднеквадратичная шероховатость поверхности — rms).

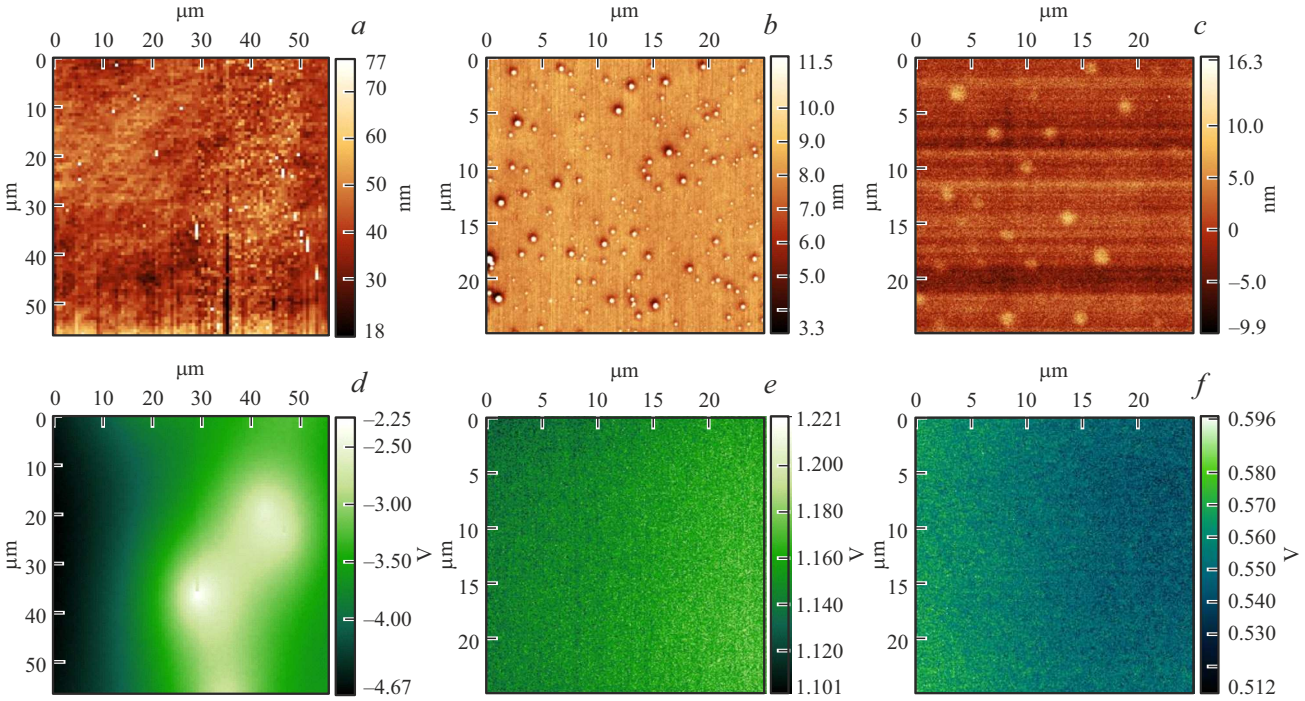

Рис. 1. Результаты СКЗМ-измерений диэлектрических покрытий в обычной атмосфере: верхний ряд — профиль высоты, нижний — потенциала поверхности. *a, d* — слой SiN_x (0.2 мкм); *b, e* — SiO_2 (1.4 мкм); *c, f* — MgF_2 (0.35 мкм).

Среднеквадратичная шероховатость высоты рельефа rms (z) и поверхностного потенциала rms (SP) у различных диэлектрических покрытий

Образец	SiN_x (0.2 мкм)	SiO_2 (1.4 мкм)	MgF_2 (0.5 мкм)
rms(z), нм	3.0	0.3	1.3
rms(SP), мВ	585	7	8

Шероховатость поверхности всех слоев не превышает нескольких нанометров, если не считать отдельных дефектов — по всей видимости, микрочастичек пыли. Можно отметить, что присутствие таких микрочастичек практически не отражается на картине распределения потенциала. Поверхность слоя MgF_2 имеет зернистую структуру, и относительно больший разброс значений высоты (rms = 1.3 нм) по сравнению со слоем SiO_2 (rms всего 0.3 нм). Самая большая шероховатость наблюдается в слое SiN_x, но и здесь она не превышает 3 нм.

В карте распределения потенциала, рис. 1, *d*, слоя SiN_x можно наблюдать несколько заряженных центров разной интенсивности. Разница в интенсивности может быть вызвана как глубиной залегания заряженного центра, так и величиной заряда. Перепад потенциала по поверхности превышает 2 В. В слоях, полученных термическим способом без использования в процессе получения заряженных частиц, распределение потенциала равномерно (рис. 1, *e, f*), перепад потенциала составляет < 120 мВ. Такие плавные и незначительные, учитывая 25-микронную диагональ кадра, изменения потенциала — горизонтальное поле ~ 3 мВ/мкм — наблюдаются на поверхности термического окисла в отсутствие проводящего перфорированного контакта на нем. В принципе такое поверхностное поле может приводить в микронных отверстиях нашей модельной структуры к перепадам потенциала в единицы, максимум 10 мВ, а на 50-нанометровой частичке — к перепадам потенциала, более существенно меньшим 1 мВ. Постоянный средний наклон на рис. 1, *e, f* не меняет амплитуды шума, так как хорошо известно, что шероховатость поверхности не зависит от ее среднего наклона. В итоге среднеквадратичные отклонения потенциала составляют 7–8 мВ, что сопоставимо с аппаратным шумом измерительной установки.

Для дальнейших исследований были выбраны слои термического окисла SiO_2, так как они имеют минимальные значения rms как шероховатости, так и потенциала, а кроме того, метод позволяет получать слои любой толщины без ухудшения качества.

3.2. Чувствительность метода СКЗМ к заряженным состояниям

Для исследования чувствительности метода были созданы специальные модельные структуры. Общая топология представлена на вставке к рис. 2. Структура имеет строение, схожее с плоским конденсатором. Верхний плоский контакт имеет отверстия диаметром ~ 3 мкм, в которые удавалось осадить одиночные коллоидные частички золота размером 40 нм. Между верхним

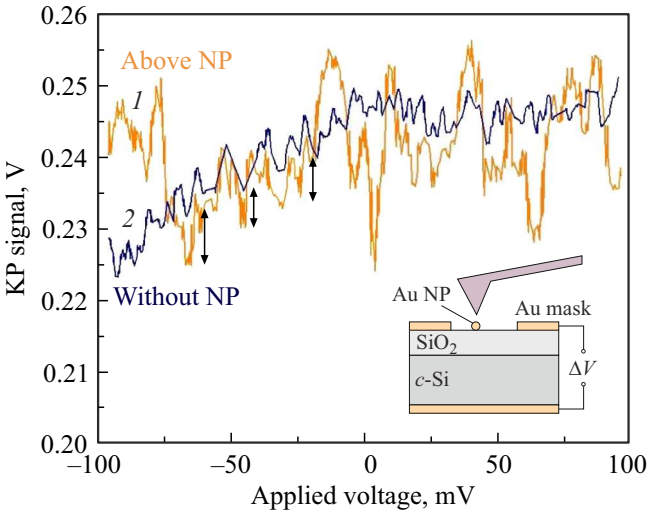

Рис. 2. Значения сигнала поверхностного потенциала над Au-наночастичкой (линия *1*) и над поверхностью диэлектрика (линия *2*) при подаче развертки $\Delta V = 0.2$ В со скоростью 0.5 мВ/с между верхним и нижним контактами структуры. Расстояние между зондом и образцом — 20 нм. Схема специальной структуры представлена на вставке.

и нижним контактами подавалась развертка напряжения ± 100 мВ, и в процессе изменения напряжения между обкладками конденсатора производилось сканирование одной и той же линии длиной 1 мкм, идущей через Au-наночастицу. Это позволяло контролировать изменение потенциала как над частичкой, так и на расстоянии от нее.

Вне частички над поверхностью диэлектрика наблюдается постепенное увеличение сигнала потенциала от 0.22 до 0.25 В, вызванное частичным выходом поля конденсатора (см. схему на вставке рис. 2) в области отверстия диаметром $D = 3.34$ мкм. Нелинейность нарастания сигнала можно связать с незначительным дрейфом сигнала над диэлектриком, менее 0.03 мВ/с по абсолютной величине. Реальное изменение потенциала может быть больше измеренного из-за инструментального вклада (обсуждение см. далее). Изменение напряжения между верхним и нижним контактом на $\Delta V = 0.2$ В соответствует изменению полного поверхностного заряда в области отверстия на $\Delta q = 280e$ ($\Delta q = \varepsilon\varepsilon_0 \Delta V \pi D^2/\delta$). В отсутствие частички заряд распределяется по поверхности отверстия. Над частичкой при захвате одного или нескольких из этих электронов потенциал изменяется скачкообразно (рис. 2 линия *1*). Мы связываем такие изменения с тепловыми флуктуациями потенциала частички. Характерная высота скачков составляет 10 мВ или кратно (скачки отмечены стрелками), что по порядку величины совпадает с тепловой энергией (25 мВ). Ширина скачков по порядку величины также 10 мВ. Учитывая скорость развертки напряжения на нижнем контакте 0.5 мВ/с, получаем, что примерно каждые 20 с частичка скачком меняет свой заряд.

Оценим экспериментальный сигнал, считая форму наночастички сферической, т. е. высота равна ее диаметру ($2R = 40$ нм), и учитывая, что измерение поверхностного потенциала происходит на высоте $h = 20$ нм от поверхности. Для приближенного аналитического описания потенциала частички поместим в центр сферы элементарный заряд. Один электрон, удаленный на расстояние R от диэлектрика (SiO_2, $\varepsilon = 4$), на высоте $2R + h$ над диэлектриком (т. е. на высоте h над верхушкой сферы) создает потенциал [11]:

$$\varphi = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0(R+h)} - \frac{e(\varepsilon-1)}{4\pi(\varepsilon+1)\varepsilon_0(3R+h)} \cong 25\,\text{мВ}.$$

В эксперименте характерный размах осцилляций, $\Delta SP = 10$ мВ (данные АМ СКЗМ измерений, АМ — амплитудная модуляция), в 2.5 раза меньше этой величины.

Учтем инструментальный вклад. Вариации SP измерены в режиме АМ СКЗМ (AM SKPM) и поэтому занижают реальные скачки потенциала. Как видно на рис. 3, режим ФМ СКЗМ (PM SKPM, ФМ — фазовая модуляция), имея в 2 раза худшее соотношение сигнал/шум, более корректно определяет перепады SP сигнала над субмикронными участками.

Стоит добавить, что АМ- и РМ-изображения (см. вставки на рис. 3) не совпадают не только количественно, но и качественно (см. пятно в потенциале слева от частички на АМ-изображении). Из-за большого емкостного вклада консоли и боковых граней зонда в АМ-сигнал его значения могут зависеть от высоты зонда над поверхностью. В РМ-сигнале превалирует вклад от емкостного взаимодействия самого кончика зонда с образом. РМ-изображение было измерено после АМ-изображения. Природа пятна в потенциале может быть

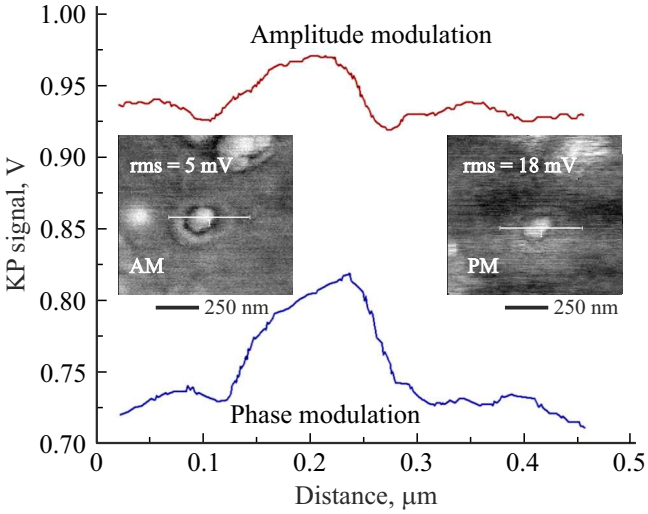

Рис. 3. СКЗМ-измерения потенциала над 50-нанометровой частичкой Au в разреженной атмосфере. Профиль сигнала над частичкой в режиме амплитудной (верхняя линия) и фазовой (нижняя линия) модуляции. На вставках сигнал SP в режимах АМ и РМ. В обоих режимах расстояние между зондом и образцом — 20 нм.

также вызвана случайным контактом зонда с образцом и локальной инжекцией заряда. На величину перепадов АМ- и РМ-сигналов над частичкой обсуждаемое качественное расхождение изображений не влияет.

С учетом данных рис. 3 можно положить размах реальных осцилляций над частичкой на рис. 2 в ~ 2 раза большим, т.е. $\cong 20$ мВ. В итоге измеренные в режиме АМ СКЗМ 10 мВ осцилляции *SP* сигнала (см. рис. 2) соответствуют одноэлектронным скачкам заряда.

Таким образом, в АМ СКЗМ режиме обеспечивается лучшее соотношение сигнал/шум, чем в режиме фазовой модуляции. Однако измеренные перепады потенциала могут занижать, как минимум в 2 раза, реальные перепады. С учетом приведенного расчета это дает основания считать, что измеренные вариации потенциала над изолированной золотой частичкой отражают одноэлектронные скачки заряда, что является доказательством очень высокой чувствительности метода к детектированию заряда.

4. Заключение

Проведены СКЗМ-исследования толстых диэлектрических покрытий, изготовленных различными методами. Показана существенная зависимость „шероховатости“ поверхностного потенциала от технологии нанесения слоев. С помощью оптимального, с минимальными флуктуациями поверхностного потенциала, диэлектрического слоя окисла кремния микронной толщины продемонстрирована высокая чувствительность СКЗМ-метода, его способность регистрировать одноэлектронные заряженные состояния наночастичек золота на таком слое.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 24-22-20014 и гранта СПбНФ 24-22-20014 (А.В.Анкудинов, В.Д. Родин, А.М. Минтаиров). Работы по осаждению золотых частиц выполнены при поддержке СПбГУ, шифр проекта 122040800254-4.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] D.C. Tsui, H.L. Stormer, A.C. Gossard. Phys. Rev. Lett., **48**, 1559 (1982).
[2] J. Martin, S. Ilani, B. Verdene, J. Smet, V. Umansky, D. Mahalu, D. Schuh, G. Abstreiter, A. Yacoby. Science, **305**, 980 (2004).
[3] A.M. Mintairov, V.Yu. Axenov, D.V. Lebedev, A.S. Vlasov, A.S. Frolov, E.V. Ponamarev, V.S. Stolyarov. Phys. Rev. B, **111** (4), #0454102025 (2025).
[4] F. Ehrenhaft. Anzeiger Acad. Weiss (Vienna), **110**, 118 (1910).
[5] R.S. Bonilla, B. Hoex, P.R. Wilsham. Phys. Status Solidi A, **214** (7), 1700293 (2017).
[6] S.P. Muduli, P. Kale. Mater. Sci. Semicond. Process., **154**, 107202 (2023).
[7] A. Tekiel, Y. Miyahara, J.M. Topple, P. Grutter. ACS Nano, **7** (5), 4683 (2013).
[8] Y. Zhang, O. Pluchery, L. Caillard, A.-F. Lamic-Humblot, S. Casale, Y.J. Chabal, M. Salmeron. Nano Lett., **15**, 51 (2015).
[9] Y. Abbas, M. Rezeq, A. Nayfeh, I. Saadat. Appl. Phys. Lett., **119**, 162103 (2021).
[10] B. Chatelain, A.E. Barraj, C. Badie, L. Santinacci, C. Barth. New J. Phys., **23**, 123009 (2021).
[11] *Общий курс физики*. Учеб. пособие для вузов. В 5 т. Т. 3. *Электричество*, под ред. Д.В. Сивухина (М., Физматлит, 2004).

Редактор А.Н. Смирнов

Dielectric coatings for elementary charge fluctuation studies testing with Kelvin probe microscopy

V.D. Rodin[1,2], *V.Ju. Aksenov*[1], *A.V. Ankudinov*[1], *A.S. Vlasov*[1], *Ju.A. Jarova*[1], *V.O. Bolshakov*[1], *I.V. Ilkiv*[3], *R.V. Levin*[1], *A.V. Malevskaya*[1], *A.M. Mintairov*[1]

[1] Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia
[2] St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“,
197022 St. Petersburg, Russia
[3] St. Petersburg State University,
199034 St. Petersburg, Russia

Abstract Using scanning probe microscopy, the relief and variations of the surface potential of MgF_2, SiN_x, SiO_2 dielectric coatings obtained by thermal evaporation, plasma-activated chemical deposition, and thermal oxidation of silicon, respectively, were studied. Compared with the first two, spatial fluctuations of the volume charge of the SiO_2 coating are minimal. This allowed us to accurately study the charge states of Au nanoparticles deposited on the SiO_2 coating and demonstrate the ability of scanning Kelvin probe microscopy to detect single-electron charge jumps on nanoparticles.