

11

© 1992

ВОЗМОЖНОСТЬ ЛОКАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ
ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИАНИЛИНА С ПОМОЩЬЮ
СКАНИРУЮЩЕГО ТУННЕЛЬНОГО МИКРОСКОПА

В.С. Г у р и н

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) является не только эффективным средством исследования состояния поверхности твердых тел на атомарном уровне, но и позволяет путем регулирования потенциала зонда создавать на поверхности локальные изменения также на атомарном уровне. Созданные изменения могут быть зарегистрированы тем же методом СТМ при повторном сканировании, либо с помощью растровой электронной микроскопии, если эти изменения достаточно протяженные.

В литературе имеются сведения [1, 2] об изменении рельефа поверхности разнообразных материалов (графит, монокристаллический кремний, металлические *Au* и *Ag*, фториды *Ca*, *Zr*, полимеры и др.), и воздействие СТМ является, по-видимому, достаточно универсальным, подобно воздействию электронного луча, пучка, излучения лазера и др., отличаясь от всех этих типов воздействий исключительной локальностью, которая в принципе не достижима ни одним из них.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования воздействия импульсов туннельного тока, возникающих при повышенном потенциале зонда СТМ, на рельеф и электронную структуру поверхности пленок полианилина. Пленки полианилина являются одним из примеров электропроводящих полимеров, свойства которых достаточно легко могут быть регулируемыми условиями их электроосаждения. В данной работе пленки получались при потенциостатическом осаждении на электропроводящую подложку из 0.2 М раствора анилина в 1 М *HCl* при потенциале +0.8 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода [3]. В качестве подложки использовался слой силицида палладия, сформированный на поверхности монокристаллического кремния при термообработке напыленной палладиевой пленки. Выбор такой подложки обусловлен выясненной в ходе предварительного исследования ее нечувствительностью к воздействию импульсов туннельного тока, действие которых изучалось на полианилиновые пленки, и достаточной однородностью рельефа поверхности, так что в целом электроосажденная пленка полианилина на силициде палладия не имела собственных неоднородностей рельефа более 1 нм. Толщины пленок оценивались кулонометрически с измерением при толщинах более 0.1 мкм на интерферометре МИИ-4 и составляли для представленных ниже результатов СТМ-исследований 10–15 нм.

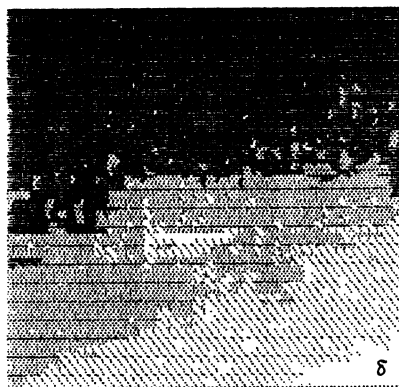
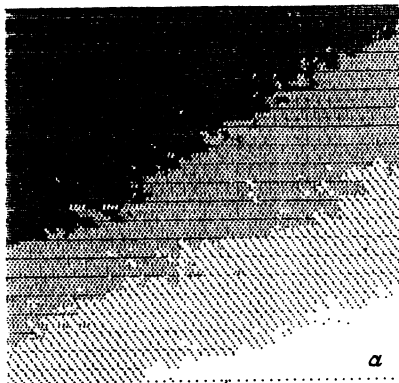


Рис. 1. Полутоновые STM-изображения ($96 \times 96 \text{ нм}^2$) рельефа поверхности пленок полианилина, осажденных на силицид палладия до воздействия (а) и после воздействия импульсом туннельного тока при амплитуде 32 В длительностью 100 мс (б). Различная штриховка соответствует различным высотам рельефа (максимальный перепад от белого до черного цвета – 24 нм), и видимое постепенное изменение высот от левого верхнего угла к правому нижнему означает общий наклон образца по отношению к горизонтали.

Запись изображения рельефа поверхности пленок и модификация поверхности при воздействии импульсов туннельного тока производилась на STM-литографе НИИ „Дельта“ (г. Москва) с выводом информации и управлением с помощью ЭВМ. В качестве зонда использовались вольфрамовые иглы, и потенциал зонда отрицательного знака поднимался до 32 В при импульсах длительностью 1–100 мс. Величина туннельного тока при этом увеличивалась от $\sim 1 \text{ нА}$ на 2–3 порядка. После воздействия одним либо серией импульсов производилось повторное сканирование того же участка

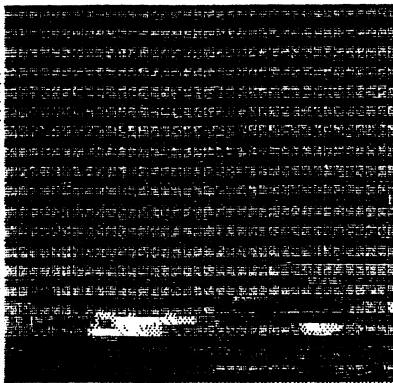
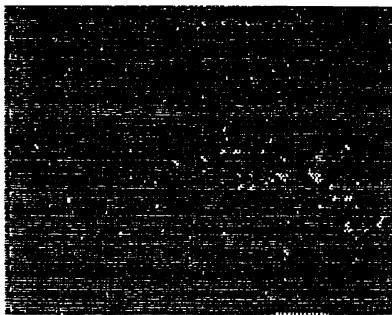


Рис. 2. Полутоновое СТМ-изображение ($96 \times 96 \text{ нм}^2$) рельефа поверхности пленок полианилина после воздействия двумя импульсами туннельного тока в различные точки при амплитуде 32 В и длительности 100 мс. Также как и на рис. 1, различная штриховка соответствует различным высотам (при максимальном перепаде 40 нм), но проведена секущая плоскость, устраняющая общий наклон.

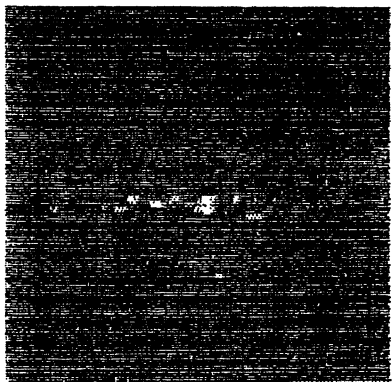
образца для записи изображения рельефа либо изображения работы выхода поверхности ($A_{\text{вых}}$). Изображения получались в виде областей различной закраски, означающих уровни рельефа, либо величины $A_{\text{вых}}$; и возникающие изменения выявлялись по изменениям цвета соответствующего участка.

В результате воздействия импульсов туннельного тока на полианилиновые пленки наблюдается образование характерных элементов рельефа в виде вспученностей высотой 5–10 нм и горизонтальными размерами 10–20 нм (рис. 1). Серия таких элементов рельефа может быть сформирована последовательностью импульсов, прикладываемых к туннельному контакту при помещении зонда над различными точками растра (рис. 2). Увеличение длительности воздействия приводило к значительной делокализации образующихся структур. Следует указать, что возникающие модификации поверхности по наблюдениям с помощью СТМ являются достаточно стабильными и практически не изменялись после нескольких повторных сканирований одного и того же участка.

Показанным на рис. 1, 2 изменениям рельефа после импульсов туннельного тока соответствуют изменения в карте $A_{\text{вых}}$ и, как правило, более локальные, нежели образующиеся вспученности – 5–10 нм по горизонтальным размерам (рис. 3). Указанное изменение $A_{\text{вых}}$ в результате СТМ-воздействия составляет более 1 эВ, хотя для оценки ее абсолютной величины необходимо столь же локальное измерение начального значения, которое может зависеть



а



б

Рис. 3. Полутоновые СТМ-изображения ($96 \times 96 \text{ нм}^2$) $A_{\text{ВЫХ}}$ для поверхности пленок полиацетилена, до воздействия (а) и после воздействия при амплитуде 32 В и длительности импульса 100 мс (б). Различная штриховка соответствует различным значениям $A_{\text{ВЫХ}}$ (переход от черного к белому – понижение величины $A_{\text{ВЫХ}}$).

от многих факторов (влияния поля зонда при сканировании, адсорбированных пленок и др.). Факт изменения $A_{\text{ВЫХ}}$ может быть связан с изменением электронной структуры поверхности, вызванным, например, сшивкой полимерных цепей и дополнительным образованием сопряженных связей. При этом наблюдаемые изменения рельефа после воздействия импульсов логично связать с деформацией пленки в сильном электрическом поле зонда, поскольку роль тепловых процессов в таких условиях незначительна [4, 5], и последние приводили бы, вероятно, к деформациям, проявляющимся как образование углублений (выжигание).

Таким образом, полианилиновые пленки могут служить в качестве материала, на поверхности которого при указанных условиях с помощью СТМ могут быть созданы заданные изменения нанометрового масштаба.

Автор выражает благодарность П.Н. Лускиновичу и А.Г. Шетинину за предоставленную возможность работы на СТМ-литографе в НИИ „Дельта“, внимание к работе и обсуждение результатов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] S h e d d G.M., R u s s e l l Ph.E. // Nano-technology. 1990. V. 1. N 1. P. 67-80.
- [2] К о м и у а м а М. // J. Surf. Sci. Soc. Jap. 1989. V. 10. N 11. P. 918-924.
- [3] F o o t P.J.S., S i m o n R. // J. Phys. 1989. V. D22. P. 1598-1603.
- [4] P e r s s o n B.N.J., D e m u t h J.E. // Solid State Commun. 1986. V. 57. N 9. P. 769-772.
- [5] M a r r i a n C.R.K., C o l t o n R.J. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. N 8. P. 755-757.

НИИ физико-химических проблем
Белгосуниверситета,
Минск

Поступило в Редакцию
27 апреля 1992 г.