

06;11

Исследование полимерных пленок методом сканирующей туннельной микроскопии

© В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов

Институт физики молекул и кристаллов
Уфимского научного центра РАН

Поступило в Редакцию 24 мая 2000 г.

Представлены результаты экспериментального исследования полимерных пленок толщиной до 300 нм методом сканирующей туннельной микроскопии. Показано, что в пленке существуют участки, изображение которых зависит от параметров сканирования, что может быть объяснено эмиссионными процессами.

Высокая электропроводность тонких полимерных пленок, обнаруженная в конце 80-х гг. [1,2], и методы ее достижения [3] позволяют прогнозировать хорошие перспективы использования этих материалов в качестве элементов молекулярной электроники. Эти перспективы, прежде всего, связаны с низкими значениями параметров, обратимо управляющих проводимостью полимеров, большим динамическим диапазоном ее изменения и возможностью выбора различных физических воздействий в качестве упомянутых выше параметров.

Однако приведенные в различных работах необъяснимо большие значения удельной электропроводности полимерных пленок $\sigma > 10^6 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [4] и аномально высокие плотности токов $j > 10^5 \text{ A/cm}^2$, которые эти пленки могут выдержать без видимых следов какой-либо деструкции, позволяют не только предлагать тривиальные модели явления типа прямого замыкания между электродами или прорастания металлического дендрита [5], но и усомниться в существовании явления как такового.

На некоторые из критических вопросов могли бы ответить результаты исследования структуры и морфологии полимерной пленки, подвергнутой тому или иному воздействию, вызвавшему ее переход в состояние с высокой проводимостью. К настоящему времени известны

только результаты косвенных исследований структурных параметров электропроводящих областей полимеров [6,7]. Единственным экспериментом, в котором проводящие домены наблюдались непосредственно в режиме проводимости, был эксперимент с использованием жидких кристаллов [8]. Однако опосредованное наблюдение мест выхода проводящих доменов на поверхности пленки не позволяло судить о структуре и особенностях проводимости высокопроводящих доменов.

В связи с этим целью настоящей работы было исследование структуры электропроводящих областей тонких пленок полимеров методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), который дает возможность исследовать структуру и электрофизические свойства нанометровых объектов.

Работа была выполнена на сканирующем мультимикроскопе SMM-2000T, который позволяет получать на воздухе разрешение по латерали до 0.3 nm, а по оси Z на порядок выше. В настоящей работе использовали следующие режимы измерения: диапазон изменения туннельного тока от 0.01 до 1 nA, диапазон изменения напряжения в зазоре игла–образец $\pm(5-1000)$ mV. Изображение регистрировалось в режиме поддержания постоянного туннельного тока.

Результаты проведенных исследований представлены на примере полимера из ряда полигетероариленов. В качестве подложки использовался оптически полированный кремний ориентации [100] с естественным слоем окисла, на который был напылен слой золота. Для получения пленок использовался метод центрифугирования из раствора в циклогексаноне, пленки сначала высушивались при комнатной температуре в течение 30 min, затем отжигались в сушильном шкафу при температуре 100–150°C в течение 30 min для удаления остатков растворителя. Толщина пленок была порядка 100 nm.

Одним из первых и основных результатов, позволивших осуществить исследование полимерных пленок полигетероариленов методом СТМ, является установленный факт устойчивого ”захвата” туннельного тока в экспериментальной конфигурации измерительная игла–туннельный зазор–полимерная пленка–металлическая подложка. Это не тривиальный факт, так как толщина пленки была от 50 до 100 nm. По-видимому, возможности наблюдения поверхности полимерной пленки способствует известное явление, так называемой спонтанной проводимости этих материалов, отмеченное ранее в работе [9].

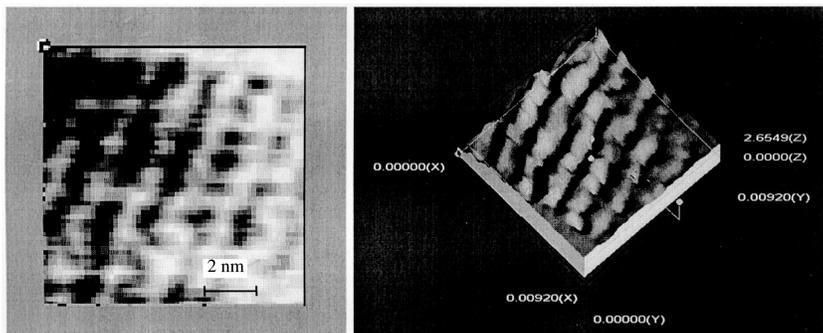


Рис. 1. Изображение полимерной пленки толщиной ~ 100 nm, полученное в сканирующем туннельном микроскопе. Участок с упорядоченным расположением полимерных цепей, размер скана $90 \times 90 \text{ \AA}$, внизу — представление в трехмерном виде с виртуальным источником подсветки.

Вид поверхности полимерной пленки представляет собой типичную для таких объектов картину фибриллярной, или зернистой, структуры. При работе на достаточно плоских участках удалось обнаружить структуру, соответствующую области кристалличности полимера с параллельной упаковкой молекул (рис. 1).

Исследование влияния условий регистрации (тока и напряжения) на качество получаемого изображения позволило выявить участки полимерной пленки, СТМ-изображение которых зависит от приложенного к зазору туннельного напряжения. На рис. 2 представлены изображения одного и того же участка пленки в порядке увеличения напряжения от 130 до 830 mV. Хорошо видно, как на фоне имеющегося рельефа возникают более яркие участки, площадь и контраст которых увеличиваются в соответствии с возрастанием напряжения.

Для правильной интерпретации изменения изображения поверхности необходимо уточнить способ его регистрации. Изображение получено в режиме постоянного тока. Система обратной связи поддерживает туннельный ток постоянным за счет изменения расстояния между зондом и исследуемой поверхностью, тем самым фиксируя изменение рельефа поверхности. Подобный способ позволяет поддерживать среднее расстояние между зондом и поверхностью в пределах ши-

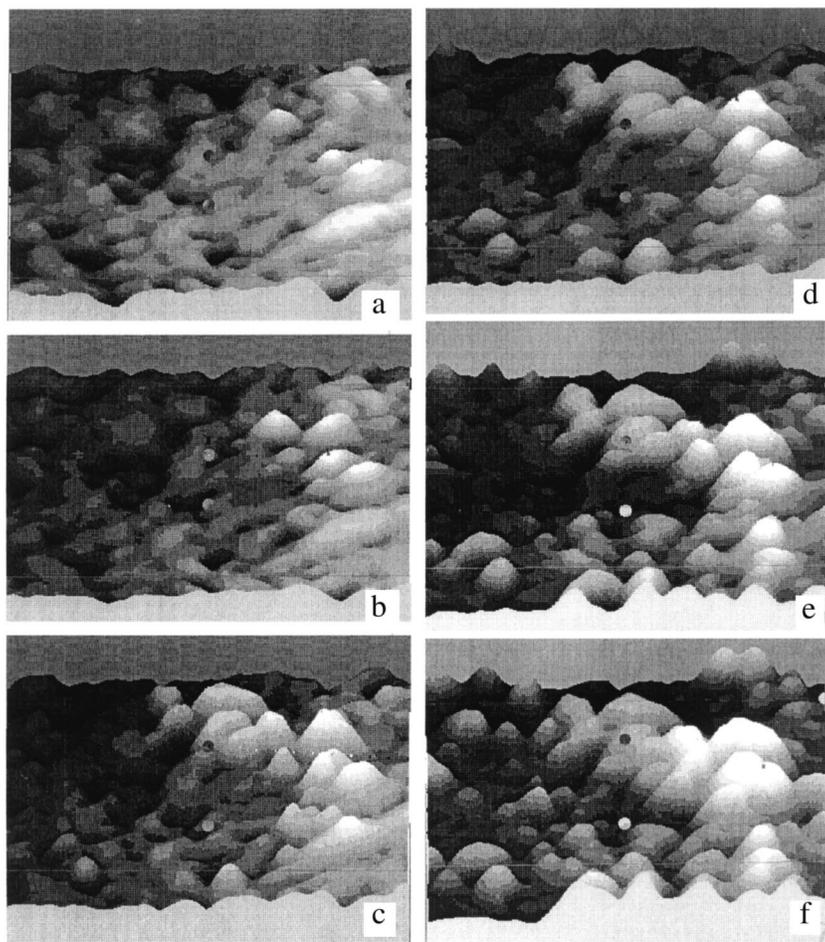


Рис. 2. Распределение эмиссионных центров по поверхности полимерной пленки в зависимости от напряжения (U) на туннельном зазоре. a — $U = 130$ мВ, $h = 10$ нм; b — $U = 230$ мВ, $h = 14$ нм; c — $U = 430$ мВ, $h = 19$ нм; d — $U = 630$ мВ, $h = 28$ нм; e — $U = 730$ мВ, $h = 38$ нм; f — $U = 830$ мВ, $h = 46$ нм (h — высота характерного элемента изображения). Размер скана 0.6×0.6 μm , туннельный ток 0.1 нА, трехмерное представление.

рины "туннельного зазора" $\sim 10 \text{ \AA}$. Могут быть и другие локальные причины изменения тока, например изменение эффективной работы выхода (ЭРВ) электронов участка поверхности. Однако, как правило, вариации ЭРВ дают существенно меньший вклад в изменение тока СТМ по сравнению с изменением рельефа, как это следует из известного соотношения [10]:

$$I \propto \left(\frac{V}{d}\right) \exp\left(-A\bar{\varphi}^{1/2}d\right),$$

где $A = 1.025 \text{ eV}^{-1/2} \cdot \text{\AA}^{-1}$, $\bar{\varphi}$ — средняя высота потенциального барьера между электродами, V — разность потенциалов, d — ширина туннельного промежутка.

Последовательность изображений, представленных на рис. 2, свидетельствует о формировании дополнительного к имеющемуся рельефа. Он может либо быть связан с переносом массы в результате некоего литографического процесса, либо являться следствием эмиссионных процессов.

Литография, как правило, происходит при использовании достаточно большой величины приложенного напряжения (часто $V \geq 10 \text{ V}$) на поверхности металлов, атомы которых способны легко мигрировать. По условиям проведения обсуждаемого эксперимента $V < 1 \text{ V}$, т.е. заведомо ниже напряжений, необходимых для перемещения атомов металла, не говоря уже о полимерных молекулах. Кроме того, восстановление исходного рельефа поверхности должно быть в этом случае затруднено, а при уменьшении приложенного напряжения вообще невозможно, в то время как вид поверхности полностью определяется заданным напряжением независимо от направления его изменения. При увеличении туннельного тока изменение исходного рельефа не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии деформаций, вызванных джоулевым разогревом.

Поэтому можно уверенно предположить, что видимое изменение изображения, представленное на рис. 2, связано с эмиссионными процессами в отдельных областях изучаемой поверхности полимерной пленки и представляет собой "псевдорельеф", обусловленный относительно большими локальными изменениями эффективной работы выхода. Высота псевдорельефа в таком случае должна быть пропорциональна плотности эмиссионного тока.

Исходя из известных данных о структуре полимерных пленок, логично предположить, что обнаруженные участки с пониженной ЭРВ являются местами выхода высокопроводящих каналов, наличие которых обеспечивает полимерам их высокую проводимость. Этот вывод находит подтверждение в факте увеличения эмитирующей площади канала с возрастанием приложенного напряжения, что может являться следствием известного эффекта шнурования тока [11,12]. Кроме того, размеры этих областей находятся в хорошем согласии с результатами оценок этого параметра другими методами.

До сих пор было известно, что модифицированный метод СТМ позволил исследовать эмиссионные свойства алмазоподобных пленок [13,14] и графитовых гетероструктур [15]. Интерес к этим объектам вызван тем, что в них обнаруживается отрицательное сродство к электрону и, как следствие, высокие эмиссионные характеристики материалов, причем эмиссионные центры чаще расположены на стыках нанокристаллитов. Особенностью эмиссии электронов в нашем случае является то, что она возникает как на границах между зернами, так и непосредственно на зерне. Это означает, что существует принципиальная возможность инициации эмиссии по всей поверхности пленки. Учитывая простоту изготовления и относительно широкий выбор параметров управления локальными электрофизическими свойствами, пленки полигетероариленов могут стать перспективным объектом для создания устройств эмиссионной электроники.

Список литературы

- [1] Тучкевич В.М., Ионов А.Н. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 16. С. 90–93.
- [2] Григоров Л.Н. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 10. С. 45–50.
- [3] Lachinov A.N. // Sensors and Actuators: A. Phys. 1993. V. 39. N 1. P. 1–6.
- [4] Архангородский В.М., Ионов А.Н., Тучкевич В.М., Шлимак И.С. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 1. С. 56–61.
- [5] Agrinskaya N.V., Kozub V.I. // Solid State Comm. 1998. V. 106. N 2. P. 111–114.
- [6] Ельяшевич А.М., Ионов А.Н., Ривкин М.М., Тучкевич В.М. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 11. С. 3457–3464.
- [7] Kornilov V.M., Lachinov A.N. // Journal de Physique. IV Colloque C7. 1993. V. 3. P. 1585–1588.
- [8] Скалдин О.А., Жеребов А.Ю., Делев В.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 3. С. 141–145.

- [9] *Zherebov A.Yu., Lachinov A.N.* // Synth. Metals. 1991. V. 44. P. 99–102.
- [10] *Kuk Y., Silverman P.J.* // Rev. Sci. Instr. 1989. V. 60. N 2. P. 165–180.
- [11] *Fowler R.N., Nordheim L.* // Proc. R. Soc. London Ser. A. 1928. V. 119. P. 173–181.
- [12] *Petersen K.E., Adler D.J.* // Appl. Phys. 1976. V. 47. N 1. P. 256–263.
- [13] *Wang W.N., Fox N.A., Steeds J.W.* et al. // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. N 12. P. 6809–6812.
- [14] *Рахимов А.Т., Самородов В.А., Солдатов Е.С.* и др. // Поверхность. 1999. № 7. С. 47–51.
- [15] *Ахсахалян А.Д., Гапонов С.В., Дорофеев И.А.* и др. // ЖТФ. 1994. Т. 64. № 4. С. 144–155.