

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ Fe-СОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ, ИССЛЕДОВАННЫЕ МЕТОДОМ АСМ

Л. В. Кухаренко¹, Г. Ю. Акулов², Г. К. Ильич¹, В. Г. Лещенко¹,
В. М. Анищик³, В. В. Грушевский³, Г. В. Крылова³, А. И. Хмельницкий³

¹ Минский государственный медицинский институт, пр-т Дзержинского 83, 220116 г. Минск, Беларусь.

² Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ, ул. П. Бровки 17, 220072 г. Минск, Беларусь.

³ Белорусский государственный университет, пр-т Ф. Скорины 4, 220050 г. Минск, Беларусь.

Введение

Ультратонкие упорядоченные проводящие органические пленки толщиной порядка несколько нанометров привлекают интенсивное внимание исследователей последние двадцать лет. Наличие сопряженных π -связей, обуславливающих высокую электропроводность таких пленок, позволяет рассматривать этот объект исследования как перспективный материал для использования в микро- и нанoeлектронике (квантовые проволоки и полевые транзисторы), микро- и нанолитографии, различных биологических и химических сенсорах [1, 2].

Метод Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) является одним из наиболее широко используемых для получения тонких органических пленок со строго определенным количеством монослоев, а также методом позволяющим изменять молекулярный состав как в пределах одного монослоя, так и в соседних монослоях.

Следует отметить, что структура пленок играет критическую роль в определении их молекулярных функций. Для исследования структуры органических ЛБ-пленок общепринятые электронная и нейтронная дифракция ограничены их толщиной (≥ 20 нм). Структура же более тонких пленок изучается с помощью дифракции медленных электронов и просвечивающей электронной микроскопии. Однако эти методы исследования могут приводить как к дефектообразованию в пленках, так и к их разрушению. В последние годы для исследования структуры тонких (~2–10 нм) органических ЛБ пленок широко используется сканирующая зондовая микроскопия, в частности, сканирующая туннельная (СТМ) и атомно-силовая микроскопии (АСМ), являющаяся неразрушающим методом с высоким пространственным разрешением [2–5].

Цель работы состояла в исследовании морфологии поверхности тиофенсодержащих ($\alpha\alpha'$ - β -гексадецилдитиенилпиррол) ЛБ-пленок в зависимости от параметров их выделения и типа используемой подложки с помощью АСМ.

Материалы и методы

$\alpha\alpha'$ - β -гексадецилдитиенилпиррол (ГДТП) растворялся в гексане. Полученный раствор выкапывался на поверхность водных растворов солей FeCl_3 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Осаждение пленок и снятие π - S изотерм (π – поверхностное давление, S – площадь, приходящаяся на одну молекулу (рис.1) осуществлялось в Ленгмюровской ванне при $T = 18,5^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 1,62$. Проводящие ЛБ-пленки ГДТП выделялись на подложки из FeCl_3 субфазы ($1 \cdot 10^{-4}$ М) при поверхностном давлении $\pi = 25$ мН/м и скорости осаждения $v \sim 30$ мм/мин; из $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ субфазы ($1,5 \cdot 10^{-4}$ М) – при $\pi = 35$ мН/м и $v \sim 17$ мм/мин.

В качестве подложек использовались высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) и слюда. Так как все ЛБ-пленки были Y-типа, то при выделении на гидрофильную подложку (слюда) имели нечетное количество слоев (3, 5), а при выделении на гидрофобную подложку (ВОПГ) – четное количество слоев (2, 4). Пленки наносились на свежеосколотые поверхности подложек.

Исследование морфологии поверхности проводящих ЛБ-пленок ГДТП осуществлялось с помощью атомно-силового микроскопа “Nanoscope-IIIa”. Все АСМ-изображения ЛБ-пленок на слюде получены в режиме контакта, на ВОПГ – в режиме прерывистого контакта на воздухе.

Результаты и обсуждение

На рис. 2а представлено АСМ-изображение ЛБ-пленки ГДТП (3 монослоя), выделенной на слюду из $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ субфазы. На АСМ-изображении наблюдаются три основных особенности морфологии поверхности пленки:

- рис. 2б – островки с сильно извилистыми границами, подобно фракталам;
- рис. 2в – крупные зерна, окруженные островками жидкокристаллической фазы, плавно переходящей в структуру, изображенную на рис. 2б;
- рис. 2г – тороподобные кластеры из зерен.

Так как энергия взаимодействия между амфифильными молекулами и поверхностью воды и между амфифильными молекулами и поверхностью подложки во время выделения пленки различна, то равновесие между изотропно-жидкой фазой (“растянутая” жидкость) и анизотропно-жидкой (жидкокристаллическая фаза) может изменяться, что, по-видимому, приводит к образованию зерен из амфифильных молекул ГДТП. Зерна, соединяясь между собой, образуют островки. Для углеводородных цепочек заметными становятся эффекты энтропии, что и ведет к фрактальной геометрии островков (рис. 2б).

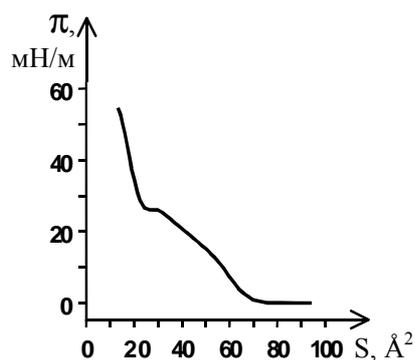


Рис. 1. π -S изотерма ЛБ-пленки ГДТП на $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ субфазе ($1,5 \cdot 10^{-4}$ M), полученная при $T = 18,5^\circ\text{C}$. ЛБ-пленки ГДТП выделялись на подложки при поверхностном давлении $\pi = 35$ мН/м и скорости осаждения $v \sim 17$ мм/мин

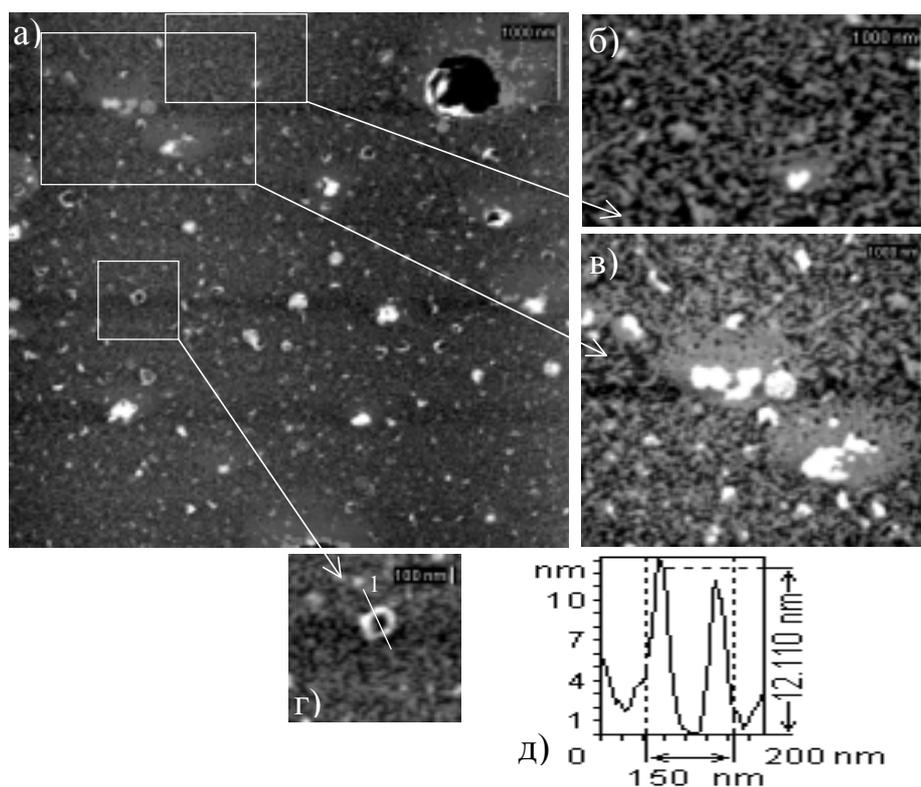


Рис. 2. АСМ-изображение ЛБ-пленки ГДТП (3 монослоя), выделенной на слюду из $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ субфазы (а); б, в, г – увеличенные изображения различных участков пленки; д – сечение торообразного кластера прямой 1 на рис. 2г

Крупные зерна, отображенные на рис. 2в, вероятно представляют собой либо кластеры, полученные в результате взаимодействия $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с мономером тиофенового ряда, либо кристаллы

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, как результат адгезии капелек субфазы на поверхность пленки [4]. Размеры их колеблются от 60 нм до 200 нм, а высота – от 5 нм до 17 нм. Причем, по-видимому, они могут являться центрами формирования жидкокристаллической фазы ЛБ-пленки. Из сравнения среднеквадратической шероховатости поверхности островков жидкокристаллической фазы, окружающей эти крупные зерна, (рис. 2в – $S_q = 0,5$ нм) и островков фрактальной формы (рис. 2б – $S_q = 1,5$ нм), можно сделать вывод, что более гладкая поверхность присуща первой.

Как видно из рис. 2г, возможно также и образование тороподобных кластеров из зерен. Внешний диаметр тора ~150–200 нм, внутренний ~50–100, высота ~8–10 нм (рис. 2д). В верхней правой части рис. 2а на поверхности пленки наблюдается дефект в виде дырки диаметром ~850 нм. Зондирующее острие из Si_3N_4 , находясь в непосредственном контакте (contact mode) с поверхностью ЛБ-пленки на слюде и работая в режиме отталкивания, может оказывать механическое воздействие на нее, вырывая из пленки выступающий кластер или зерно.

На пяти монослоях ЛБ-пленки ГДТП на слюде (рис. 3а) также наблюдаются фрактальная геометрия соединенных островков и крупные зерна, которые можно рассматривать либо как кристаллы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, либо как кластеры, полученные в результате взаимодействия $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с мономером тиофенового ряда, размером ~95–350 нм и высотой ~10–25 нм (рис. 3б). На пленках с 5-ю монослоями явно увеличивается размер зерна (~95–350 нм) по сравнению с 3-х слойными пленками (~60–200 нм). Тороидальные кластеры не обнаружены. На пленке видны дефекты в виде дыр, образованные вследствие удаления крупных зерен или кластеров зондирующим острием во время процесса сканирования.

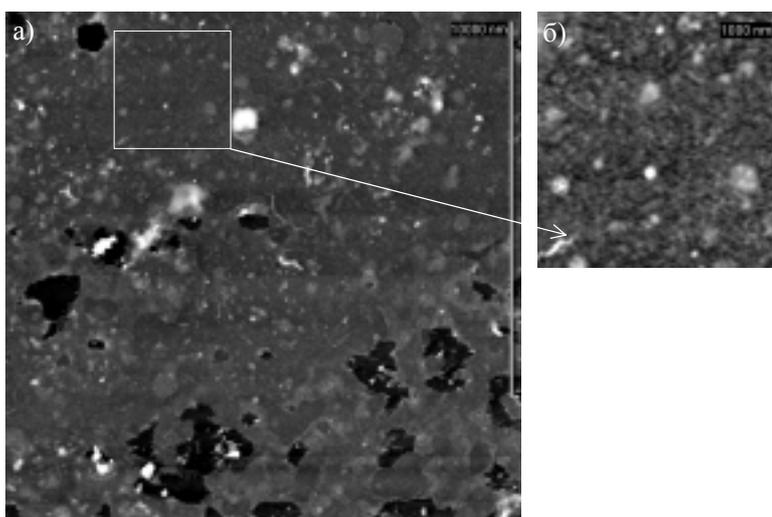


Рис. 3. АСМ-изображение ЛБ-пленки ГДТП (5 монослоев), выделенной на слюде из $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ субфазы (а); б – увеличенное изображение участка пленки

При исследовании морфологии поверхности ЛБ-пленок ГДТП на подложках из ВОПГ использовался режим прерывистого контакта (tapping mode). На рис. 4(а) показано АСМ-изображение ЛБ-пленки (2 монослоя) выделенной на ВОПГ из $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ субфазы, где отчетливо видна зеренная структура пленки, с двумя типами зерен. Не исключено, что зерна различны по своей природе. Одни (более светлые) являются кристаллами $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, другие (более темные) – непосредственно зерна из амфифильных молекул ГДТП. Причем, последние, вероятно, могут образовываться в процессе формирования монослоя на границе раздела вода-воздух. Размер зерен в диаметре ~100–160 нм, по высоте ~5–16 нм.

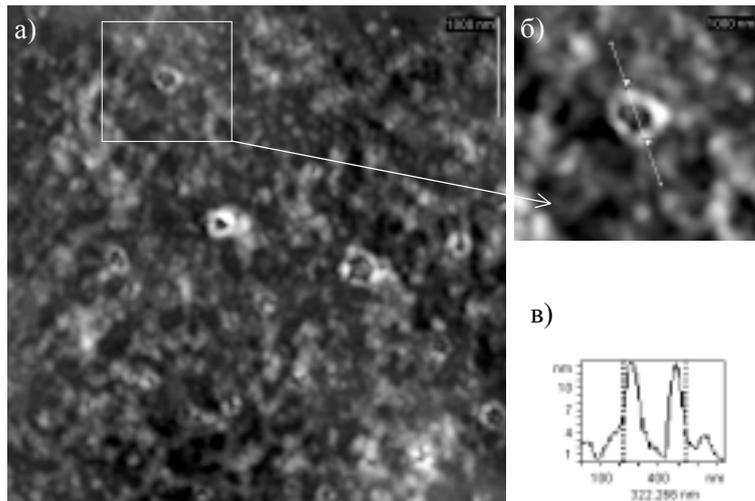


Рис. 4. АСМ-изображение ЛБ-пленки ГДДТП (2 монослоя), выделенной на ВОПГ из $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ субфазы (а); б – увеличенное изображение участка пленки; в – сечение тора, проведенное на рис. 4б.

На этом АСМ-изображении также наблюдаются торообразные кластеры, повидимому из зерен кристаллов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с размерами: внешний диаметр $\sim 260\text{--}330$ нм, внутренний диаметр $\sim 100\text{--}155$ нм, высота $\sim 5\text{--}16$ нм (рис. 4б, в). Необходимо отметить, что размеры тороподобных кластеров увеличились по-сравнению с такими же кластерами, наблюдаемыми на ЛБ-пленках на подложке из слюды. Наличия же островков фрактальной формы не зарегистрировано.

На рис. 5а показано топографическое изображение локального участка поверхности ЛБ-пленки (2 монослоя) выделенной на ВОПГ из FeCl_3 субфазы. В отличие от пленок полученных на $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ субфазе (рис. 4а), эта пленка состоит из хаотически соединенных островков с извилистыми границами, подобно фракталам. Внутри островков отчетливо видны дефекты в виде дыр диаметром $\sim 18\text{--}50$ нм (рис. 5б). Их появление, по-видимому, связано с кинетикой роста пленки, а именно, быстрым процессом соединения малых островков в большие. На АСМ-изображении также видны зерна, как мы предполагаем из кристаллов FeCl_3 , размером $\sim 25\text{--}30$ нм. Причем их расположение повторяет ступеньку графита, что объясняется более высокой адгезией на дефекте-ступеньке из-за наличия оборванных связей.

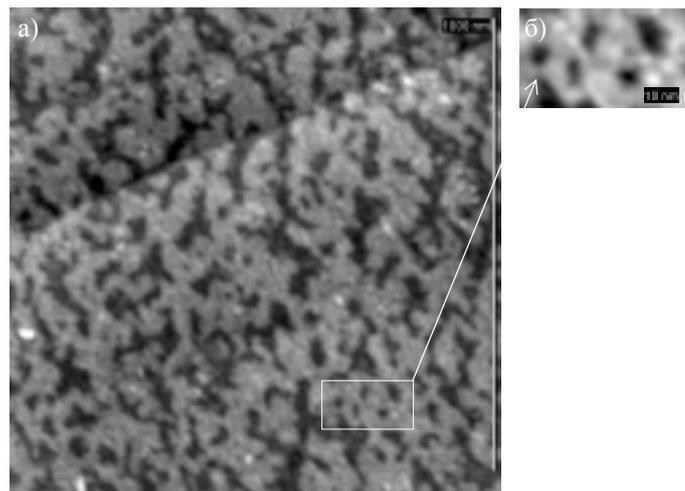


Рис. 5. АСМ-изображение ЛБ-пленки ГДДТП (2 монослоя), выделенной на ВОПГ из FeCl_3 субфазы (а); б – увеличенное изображение участка пленки

Из проведенного эксперимента видно, что на морфологию поверхности ЛБ-пленок ГДТП существенное влияние оказывают как тип используемой подложки, так и субфаза, на которой выделяется пленка. Как следует из АСМ-изображений локальных участков поверхности пленок более однородные пленки получаются на подложках из ВОПГ на FeCl_3 субфазе.

Работа выполнена при поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (грант №Т99-227).

Авторы благодарят д. ф.-м. н. И. В. Яминского, к. ф.-м. н. М. О. Галлямова (МГУ им М. В. Ломоносова, Москва) за предоставленное оборудование (Nanoscope-IIIa).

Литература

1. Baughman R.H., Shacklette L.W. // Science and application of conducting polymers, eds. W.R. Salaneck – Adam Hilger, Bristol, 1991 – P.47.
2. Solonovich V.K., Kukhareno L.V., et al. // Materials of Second International Conference on Nanometer Scale Science and Technology. Moscow. 1994. P. 288–295.
3. Derose Y.A., Leblanc R.M. // Surf. sci. reports, 1995, N22, P. 73–126.
4. Porter T.L., Jeffers S., et al. // Surf. Sci., 238, L433–L438, 1990, P. 137.
5. Грушевский В.В., Крылова Г.В., Кухаренко Л.В., Акулов Г.Ю. и др. // Сб. докл. Всероссийского рабочего совещания “Зондовая микроскопия – 2000”, Нижний Новгород, С. 255–259.