

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СЗМ ДЛЯ ЛОКАЛЬНОГО АНАЛИЗА НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

О.М. Стукалов<sup>1</sup>, А.Е. Почтенный<sup>2</sup>, В.Л. Миронов<sup>3</sup>, Б.А. Грибков<sup>3</sup>, С.В. Гапонов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ, Минск

<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет, Минск

<sup>3</sup>Институт физики микроструктур РАН,

На протяжении десятков лет органические материалы используются в микроэлектронике, главным образом, в качестве фоторезистов и для капсуляции интегральных схем. И лишь несколько лет назад фирма IBM начала использовать полимерные пленки в качестве диэлектрических слоев вместо оксида кремния. В то же время органические жидкие кристаллы нашли применение в ЖК-дисплеях. В настоящее время интенсивно развиваются новые технологии [1], в которых органические полупроводниковые материалы являются активными. Они проводят ток в органических транзисторах и диодах, излучают свет в органических светодиодах [2]. Технологии таких материалов привлекают внимание в первую очередь низкой ценой и возможностью изменения свойств простым химическим модифицированием.

По аналогии с легированием полупроводников в микроэлектронике, для модифицирования свойств используют допирование органических полупроводников частицами другого органического или неорганического вещества. Такие композиционные материалы (главным образом в виде тонких пленок) обладают свойствами, недостижимыми в случае однокомпонентных материалов. При этом важной характеристикой получаемых пленок, значительно влияющей на их электронные свойства, является взаимное размещение агрегатов одной составляющей в другой. Для анализа таких композиционных материалов весьма перспективно использование методов сканирующей зондовой микроскопии [3].

Целью настоящей работы является выяснение возможностей различных методов сканирующей зондовой микроскопии для локального анализа химического состава поверхности молекулярных композиционных материалов. В качестве модельного объекта была выбрана пленка композита фталоцианина свинца (PbPc) и N,N'-диметилдидимида перилентетракарбоновой кислоты (МРТС) толщиной порядка 100 нм, полученная лазерным распылением в вакууме мишени состава 50%PbPc/50%МРТС. Следует отметить, что коэффициенты распыления PbPc и МРТС могут различаться, и поэтому реальное соотношение фаз в пленке неизвестно. При этом толщина определялась временем напыления с помощью кварцевых микровесов. Пленки осаждались на поверхность никелевого электрода для СЗМ-измерений и стекла для оптической спектроскопии. Данные материалы широко применяются в различных приборах органической электроники. Кроме того, они имеют проводимость, вполне достаточную для измерений с помощью СТМ. Для измерений использовались различные моды СЗМ Солвер-Р47 (НТ-МДТ, г. Зеленоград), включая измерения топографии, сил трения, фазы, емкости, работы выхода в Кельвин-моду и токов растекания. Во всех измерениях использовались зонды фирмы MicroMasch (Таллин, Эстония). При измерениях с проводящим зондом применялись зонды с платиновым покрытием. Кроме этого, производились измерения с помощью фотоассистированной СТМ (фото-СТМ) [4, 5], реализованной на базе СЗМ Фемтоскан-001 (Центр перспективных технологий, МГУ, Москва). Обработка изображений, полученных с помощью СЗМ Солвер-Р47 и Фемтоскан - 001, производилась с помощью программы Фемтоскан-Онлайн (Центр перспективных технологий).

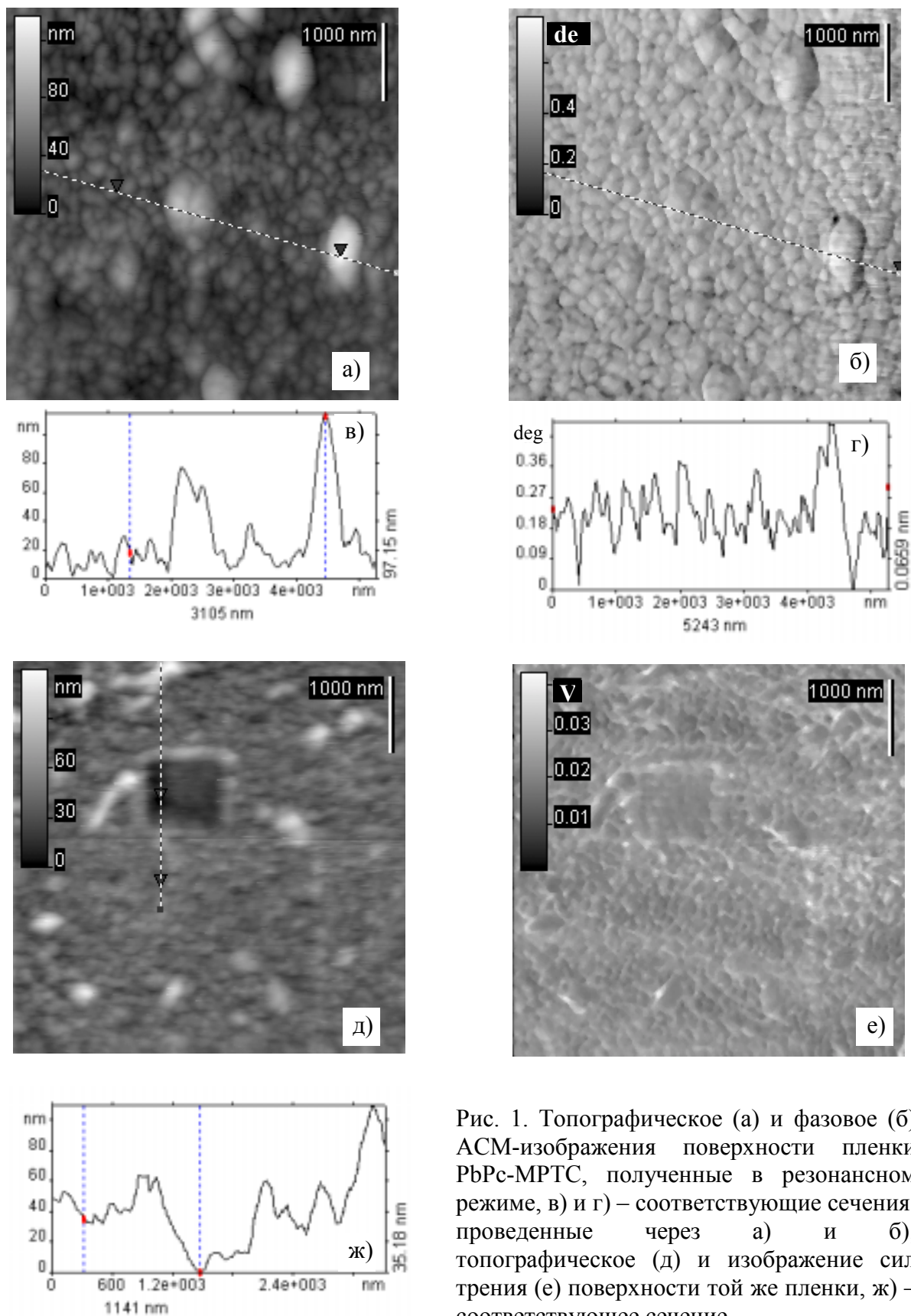


Рис. 1. Топографическое (а) и фазовое (б) АСМ-изображения поверхности пленки РвРс-МРТС, полученные в резонансном режиме, в) и г) – соответствующие сечения, проведенные через а) и б); топографическое (д) и изображение сил трения (е) поверхности той же пленки, ж) – соответствующее сечение.

На рис. 1а и д представлены АСМ изображения топографии поверхности, полученные на одном и том же образце. Как видно из топографических изображений, на фоне зеренной морфологии с размерами зерна 80-120 нм можно выделить крупные кластеры с поперечными размерами до 1 мкм и высотой над поверхностью до 100 нм, форма которых меняется от округлой к игольчатой. Следует отметить, что зеренная морфология поверхности типична для однокомпонентных вакуумнонапыленных пленок как РbРс, так и МРТС, которая соответствует поликристаллической структуре. Так как пленка содержит две компоненты, можно предположить, что кластеры представляют собой одну компоненту, а зеренная пленка – другую. Для того чтобы попытаться выяснить так это или нет, одновременно с топографическими были получены также фазовые изображения и изображения сил трения (рис. 1б и е). Известно, что картографирование фазы колебаний зонда в резонансном режиме АСМ и сил трения в контактном режиме позволяют выделить один материал на фоне другого, если они значительно отличаются упругими характеристиками или коэффициентом трения соответственно. Как видно из рис. 1б и е в нашем случае контраст обусловлен влиянием топографии и судить о составе материала кластеров не представляется возможным.

Для оценки толщины пленки при сканировании изображения (рис. 2д) было проделано квадратное отверстие путем многократного сканирования с высокой силой. Предположив, что отверстие проделано до подложки, можно оценить толщину зеренной пленки, окружающей кластеры, которая составляет порядка 35 нм. Исходя из предположения, что кластеры лежат на поверхности пленки, можно также оценить соотношение объемов, занимаемых зеренной пленкой и кластерами. Для этого мы измерили объем кластеров с помощью специальной функции в программе Фемтоскан Онлайн. Объем зеренной пленки рассчитывался как площадь кадра, умноженная на толщину пленки 35 нм. Вычисления для набора изображений различных участков показали, что объем зеренной пленки примерно в 10 раз превышает суммарный объем кластеров.

Далее была применена емкостная и Кельвин-мода АСМ, чтобы оценить возможности этих методик для химической идентификации составляющих пленки на поверхности. На рис. 2 представлены топографическое (а) и соответствующее ему емкостное (б) изображения. Как известно, контраст на емкостных изображениях обусловлен двумя параметрами: локальной толщиной пленки и диэлектрической проницаемостью материала под зондом АСМ. Так как диэлектрическая проницаемость РbРс меньше, чем МРТС, то можно предположить, что РbРс на емкостных изображениях будет иметь более темный цвет (меньшая емкость). Как видно из рис. 2а,б, выступающие над поверхностью кластеры имеют темный цвет, и можно предположить, что они представляют собой кристаллиты РbРс. Тем не менее, наиболее вероятным объяснением контраста на рис. 2б является уменьшение емкости на кластерах вследствие увеличения толщины пленки. Таким образом, емкостная мода не позволила в данном случае судить однозначно о природе кластеров. Решить задачу идентификации также не удалось и с измерением распределения работы выхода в Кельвин-моду, изображение которого приведено на рис. 2г вместе с топографическим изображением (рис. 2в).

В следующей серии экспериментов измерялись локальные контактные токи растекания, протекающие между проводящим зондом АСМ и подложкой сквозь пленку. На рис. 3 представлены топографическое и токовое изображения пленки РbРс–МРТС, полученное при напряжении 5 В на зонде. Как видно, на токовых изображениях четко выделяются области с повышенной проводимостью. Из измерений электропроводности однокомпонентных пленок известно, что МРТС имеет примерно

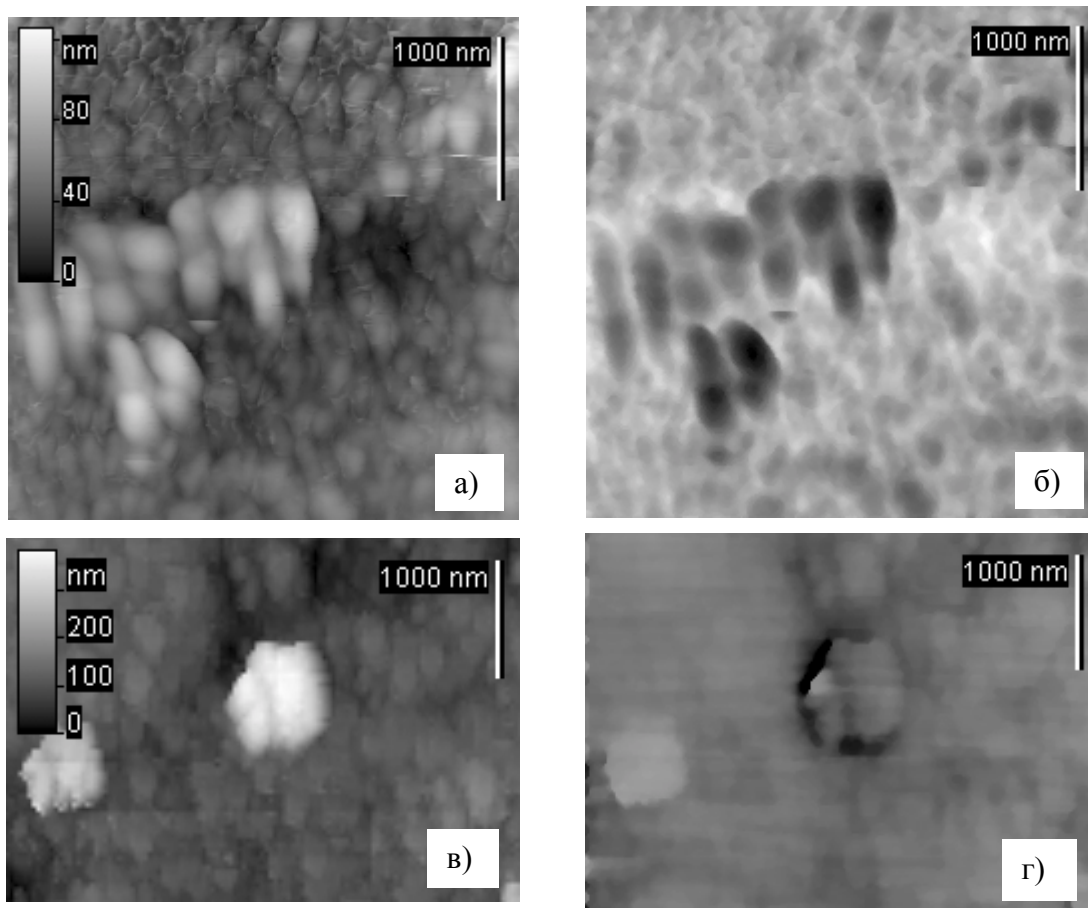


Рис. 2. Топографические (а и в), емкостное (б) и изображение работы выхода, полученное в Кельвин-мод, пленки композита РbРс-МРТС.

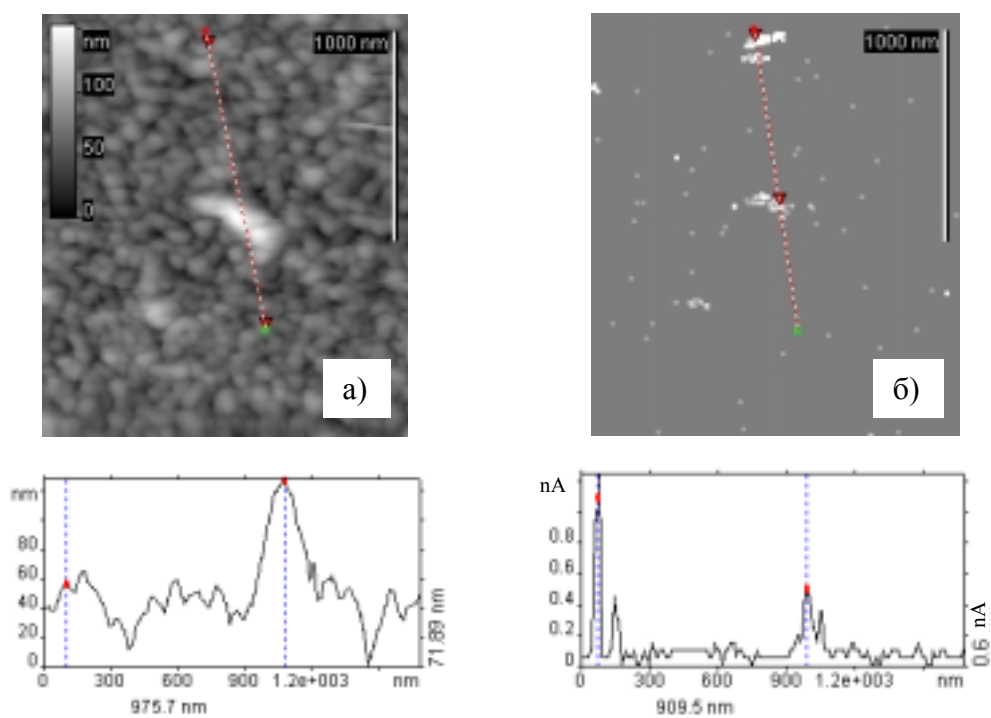


Рис. 3. Топографическое (а) и изображение токов растекания (б) пленки композита РbРс-МРТС.

на порядок более высокую проводимость, чем PbPc. Исходя из этого, можно сделать вывод, что проводящие области соответствуют МРТС. Часть из них соответствует кластерам, как видно из топографического изображения. Другая часть проводящих областей не так ярко выражена на поверхности, т.е. часть материала МРТС углублена в толщу PbPc. При этом кластеры не лежат на поверхности фталоцианиновой пленки (в этом случае они бы приводили к уменьшению тока), а простираются до подложки и имеют с ней электрический контакт. Таким образом, оценки соотношения объемов кластеров и зеренной пленки по

топографическим изображениям некорректны, так как учитывают только объем надповерхностной части и не учитывают той части вещества, которая не выступает над поверхностью. Из геометрических соображений можно предположить, что более корректное объемное соотношение МРТС и PbPc составляет по крайней мере 1:5. Для независимой оценки данного соотношения были получены оптические спектры поглощения пленок, осажденных на стекло. Известно, что по ширине пиков поглощения на оптических спектрах красителей можно оценить количество вещества. По данным спектроскопии, содержание МРТС в пленке превышает содержание PbPc как минимум в два раза, что не согласуется с оценками по данным зондовой микроскопии. Отсюда следует, что не все вещество МРТС можно идентифицировать с помощью зондового микроскопа. По-видимому, часть МРТС диспергирована в PbPc на молекулярном уровне, и для ее идентификации разрешения АСМ в режиме измерения токов растекания недостаточно.

Далее были измерены ВАХ контакта зонд-пленка в различных точках над кластерами и зеренной пленкой. Известно, что периленовые соединения обладают n-типом проводимости, а фталоцианины – p-типом. Поэтому, ВАХ контакта зонд-МРТС и зонд-PbPc должны отличаться. Типичные ВАХ, измеренные для кластеров и зеренной пленки представлены на рис. 4 а и б соответственно. Как видно, поведение ВАХ действительно отличается принципиально именно так, как предполагается с позиций контакта металл-полупроводник n- (кластеры МРТС) или p-типа (зеренная пленка PbPc). Таким образом, локальные ВАХ контакта зонд-поверхность наряду с измерением токов растекания также могут использоваться для идентификации материала на поверхности.

В следующей серии экспериментов была применена фотоСТМ. Ранее [5] мы обнаружили, что фотоСТМ позволяет картографировать локальную фотопроводимость и ее спектральную зависимость. В рамках данной работы ставилась задача продемонстрировать возможности фотоСТМ для идентификации материала на поверхности. Для этого зазор СТМ освещался светом He-Ne лазера с длиной волны 632 нм. Оптические свойства МРТС таковы, что данный материал практически не поглощает свет с такой длины волны, в то время как PbPc поглощает значительную его часть. Для таких измерений была приготовлена композитная пленка толщиной порядка 20 нм, т.к. на пленках именно такой толщины удается добиться лучшей воспроизводимости СТМ изображений. Типичные СТМ изображения одного и того же участка поверхности, полученные в темновых и световых условиях, представлены на рис. 5а и б соответственно. Для минимизации тепловых эффектов, сканирование в световых условиях осуществлялось через 10-15 мин после включения света, когда система зонд-пленка достигает термического равновесия. Для сравнения на рис. 5г приведено АСМ-изображение той же пленки, полученное в контактном режиме сканирования. Как видно, морфология пленки представлена хорошо различимыми зеренными участками и крупными кластерами. При этом площадь, занимаемая кластерами на изображениях значительно больше, чем в случае пленок толщиной 100 нм. На рис. 5в показаны профили поверхности в темноте и при освещении. В

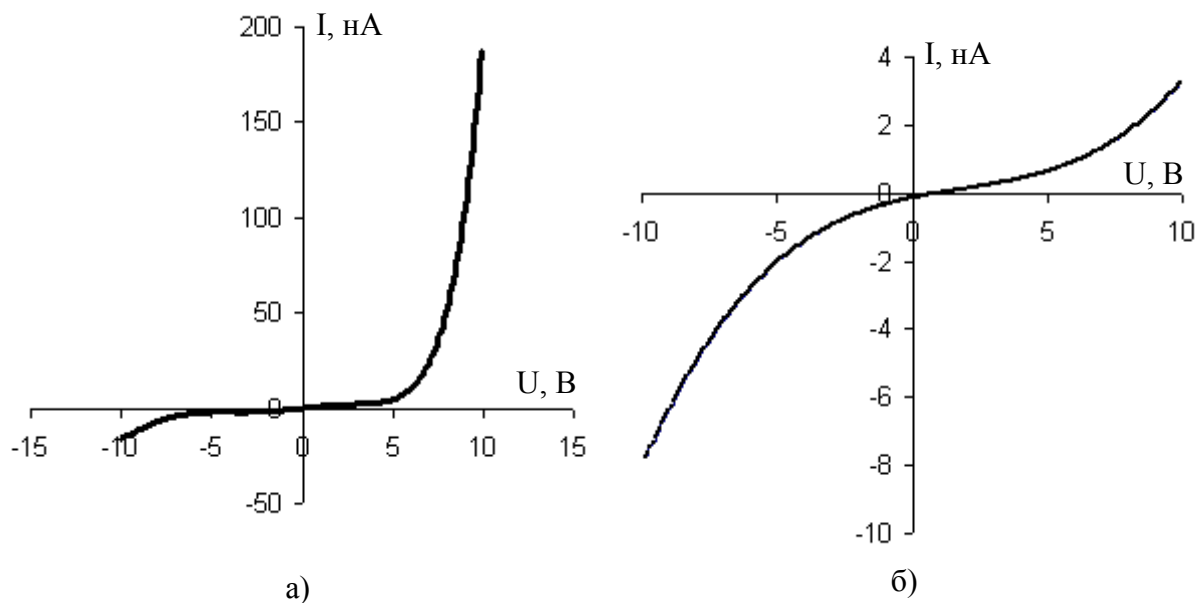


Рис. 4. Типичные ВАХ контакта зонд–кластеры на поверхности (а) и зонд–зеренная пленка (б).

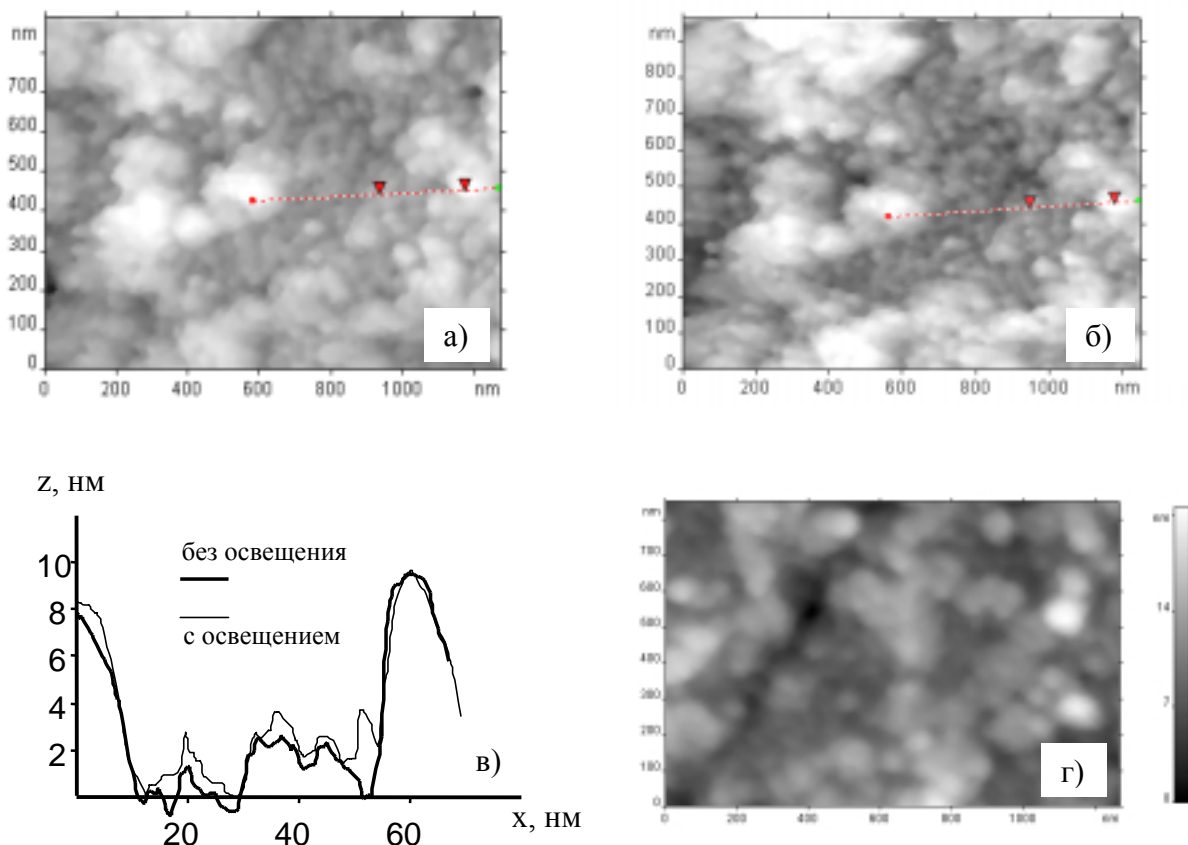


Рис 5. а), б) – СТМ изображения одного и того же участка поверхности пленки композита РbРс и перилена без и с освещением соответственно; в) – профили сечений проведенных на СТМ изображениях; г) – АСМ изображение той же пленки.

соответствии с представлениями о влиянии локального сопротивления на отображение рельефа высокоомных пленочных материалов, кажущаяся высота материала на поверхности, который поглощает свет данной длины волны, должна обратимо увеличиваться с освещением. В случае, если кластеры представляют собой фталоцианин, перепад высот между ними и зеренной пленкой должен увеличиваться. В наших же экспериментах наблюдается систематическое кажущееся уменьшение перепада высот между зеренной пленкой и кластером, как это видно из рис. 5в. Данное изменение вследствие освещения обратимо при выключении света. Таким образом, крупные кластеры на поверхности представляют собой материал МРТС, а зеренная пленка – РbРс, в полном соответствии с результатами измерения токов растекания для пленки толщиной 100 нм.

Таким образом, продемонстрированы возможности различных методов сканирующей зондовой микроскопии для локального анализа химического состава на поверхности молекулярных материалов. Наиболее однозначные результаты дает картографирование токов растекания в АСМ с проводящим зондом, измерение локальных ВАХ контакта зонд-поверхность и фотоассистированная сканирующая туннельная микроскопия.

Данная работа выполнялась в рамках российско-белорусского проекта БРФФИ №Ф02Р-074 и РФФИ № 02-02-81020, а также Государственной программы фундаментальных исследований «Поверхность» (грант ГБ21-102).

#### Литература

1. J.M. Shaw, P.F. Seidler. Organic Electronics: Introduction. IBM J. Res. & Dev. **45** (2001) 3.
2. J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo. Low voltage organic light emitting diodes featuring doped phthalocyanine as hole transport material. Appl. Phys. Lett. **73** (1997) 729.
3. O.M. Stukalov, A.V. Misevich, A.E. Pochtenny. Influence of thickness, composition, substrate and annealing conditions on morphology of nanostructured copper phthalocyanine based films. Phys. Low-Dim. Struct. **3/4** (2001) 205.
4. A.E. Pochtenny, O.M. Stukalov, V.L. Mironov, et al. Photoassisted scanning tunneling microscopy/spectroscopy of copper and lead phthalocyanine thin films. Phys. Low-Dim. Struct. **3/4** (2001) 109.
5. O.M. Stukalov, A.E. Pochtenny, V.L. Mironov, et al. Application of photoassisted STM for investigation of local photoconductivity of thin phthalocyanine films. Phys. Low-Dim. Struct. **5/6** (2002) 121.
6. Stukalov O.M., Pochtenny A.E. Influence of local resistance on STM characterization of phthalocyanine films. Phys. Low-Dim. Struct. **5/6** (2002) 129.