
**ИССЛЕДОВАНИЯ, МОДЕЛИ, МЕТОДЫ
И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ**

УДК 539.216.2:001.8

© В. В. Розанов, А. А. Евстапов

**МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К АНАЛИЗУ СТРУКТУРНОЙ
ОРГАНИЗАЦИИ ТОНКИХ ЛБ-ПЛЕНОК МЕТОДАМИ
ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ**

Предложены и рассмотрены эвристические модели формирования структур в тонких ленгмюровских пленках толщиной 1–3 слоя, основанные на результатах экспериментальных исследований пленок методом атомно-силовой микроскопии. Показано, что элементом базовой структуры пленок является домен. Обсуждена гипотеза разброса размеров домена, согласующаяся с моделью Йеха. На основе анализа структурной однородности и целостности пленки предложена модель роста пленки.

ВВЕДЕНИЕ

Возможность конструирования органических пленок из отдельных молекулярных слоев методом Ленгмюра—Блоджетт (ЛБ) создает предпосылки к формированию многослойной структуры из слоев с прогнозируемыми характеристиками [1]. Пригодность практического использования органических пленок в электронной и микросистемной технике определяется структурной однородностью элементов пленки и ее гарантированной толщиной относительно твердой основы, на которую она нанесена. При этом такие характеристики, как размеры и форма элементов структуры, однородность распределения элементов в слое, можно оценить методами высокоразрешающей микроскопии. В простейшем случае, когда слои пленки формируются из элементов одного типа, анализ структуры пленки можно свести к выяснению структурной организации одного перенесенного на твердую основу мономолекулярного слоя. Однако такой подход к изучению структуры объема пленки не может быть, по-видимому, полностью отнесен к первому молекулярному слою, нанесенному на твердую основу. Это связано с тем, что поверхность подложки, используемая для нанесения монослоя пленки, может иметь свои рельефные особенности [2], которые оказывают влияние на структуру первого слоя пленки [3]. Кроме того, неодинаковые условия адгезии подложки и первого молекулярного слоя на отдельных участках поверхности могут привести к неравномерности распределения слоя на всей поверхности подложки и, как следствие, появлению деформаций в слое пленки и даже к нарушению его целостности.

Полученные из анализа методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) [4] данные о лате-

ральных размерах элементов, составляющих слой ЛБ-пленки, показывают, что они могут изменяться в пределах от 50 до 200 нм (в зависимости, например, от поверхностного давления при формировании монослоя на границе сред "вода—воздух") и, таким образом, быть соизмеримы с размерами элементов, характеризующих рельеф используемой твердой основы. Чтобы исключить влияние подложки и получить данные о реальном характере сформировавшейся структуры пленки, представляется целесообразным проводить анализ структурной организации поверхности пленки, состоящей из нескольких слоев. Можно предположить, что структура первого перенесенного на подложку слоя может быть нарушена из-за влияния подложки, а последующие перенесенные слои будут более адекватно отражать свою исходную структуру, сформировавшуюся на границе раздела "вода—воздух". Учитывая возможные размеры элементов, составляющих пленку, получение и оценка данных о структуре пленки может быть осуществлена методом АСМ в режимах отображения поверхности в форме топографии и фазового контраста, позволяющих обнаружить структурные изменения поверхностного слоя пленки и тем самым выявить нарушение ее целостности.

В качестве объекта исследования использована тонкая трехслойная ЛБ-пленка преполимера (соли ПАК, далее — тонкая пленка), сформированная на поверхности кремния. При изучении структурной организации пленки оценивались однородность и распределение ее элементов, а также целостность пленки на поверхности подложки.

Изучение и анализ структурной организации пленки, состоящей из нескольких слоев, позволили рассмотреть также вероятные модели роста пленки.

ВОЗМОЖНЫЕ МОДЕЛИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ НА ОДНОРОДНОЙ ПОДЛОЖКЕ

Построение модели формирования многослойных ЛБ-пленок является важным этапом, результаты которого могут быть использованы для интерпретации изображений, полученных в процессе эксперимента. При построении моделей следует учитывать:

- самоорганизацию структурных элементов, формирующих слой на поверхности раздела "вода—воздух", и их возможную разную взаимную ориентацию в процессе распределения в молекулярном слое;

- "принудительное удаление" отдельных участков пленки из общего молекулярного слоя на поверхности раздела и наложение "вырванных" участков последовательно на твердую основу для формирования многослойной пленки.

Предполагается, что если первый монослой прикрепляется к подложке за счет адгезионных сил между молекулярным слоем и поверхностью подложки, то формирование второго слоя осуществляется за счет связывания с первым слоем через молекулярные цепи, где в зависимости от взаимного расположения элементов соседних слоев возможны следующие варианты структурной организации (рис. 1).

1. Структурные элементы первого и второго слоя расположены симметрично — каждый элемент слоя на подложке связывается с соответствующим элементом второго слоя так, что они пространственно располагаются друг над другом (рис. 1, а, б).

2. Элементы первого и второго слоев расположены со "смещением". Молекулярные цепи элемента первого слоя связываются по крайней мере с двумя элементами второго слоя (рис. 1, в, г).

3. Элементы первого и второго слоев расположены симметрично относительно друг друга, в то время как третий слой расположен со "смещением" (рис. 1, б).

4. Симметричное "смещение" друг относительно друга соседних слоев (рис. 1, г).

С точки зрения энергетической целесообразности предпочтительными являются структуры (б) и (г) (рис. 1). Следует отметить, что в случае моделей (а) и (в) общая толщина слоев составит около трех толщин монослоя, а в случае моделей (б) и (г) реальная толщина пленки должна быть менее трех толщин. Наиболее "тонкой" в рассматриваемых моделях должна быть пленка, соответствующая структуре (г).

В достаточно протяженных пленочных структурах, вероятно, встречаются и те и другие варианты, а также комбинации этих вариантов.

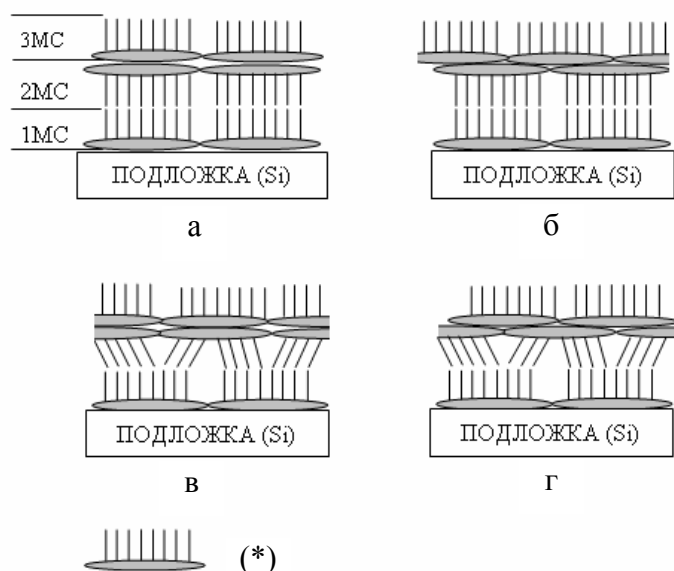


Рис. 1. Возможные варианты модели "идеальной" однородной структурной организации слоев тонкой ЛБ-пленки, сформированной из 3 монослоев (МС).

(*) — элемент пленки, включающий макромолекулу и соответствующие молекулярные цепи

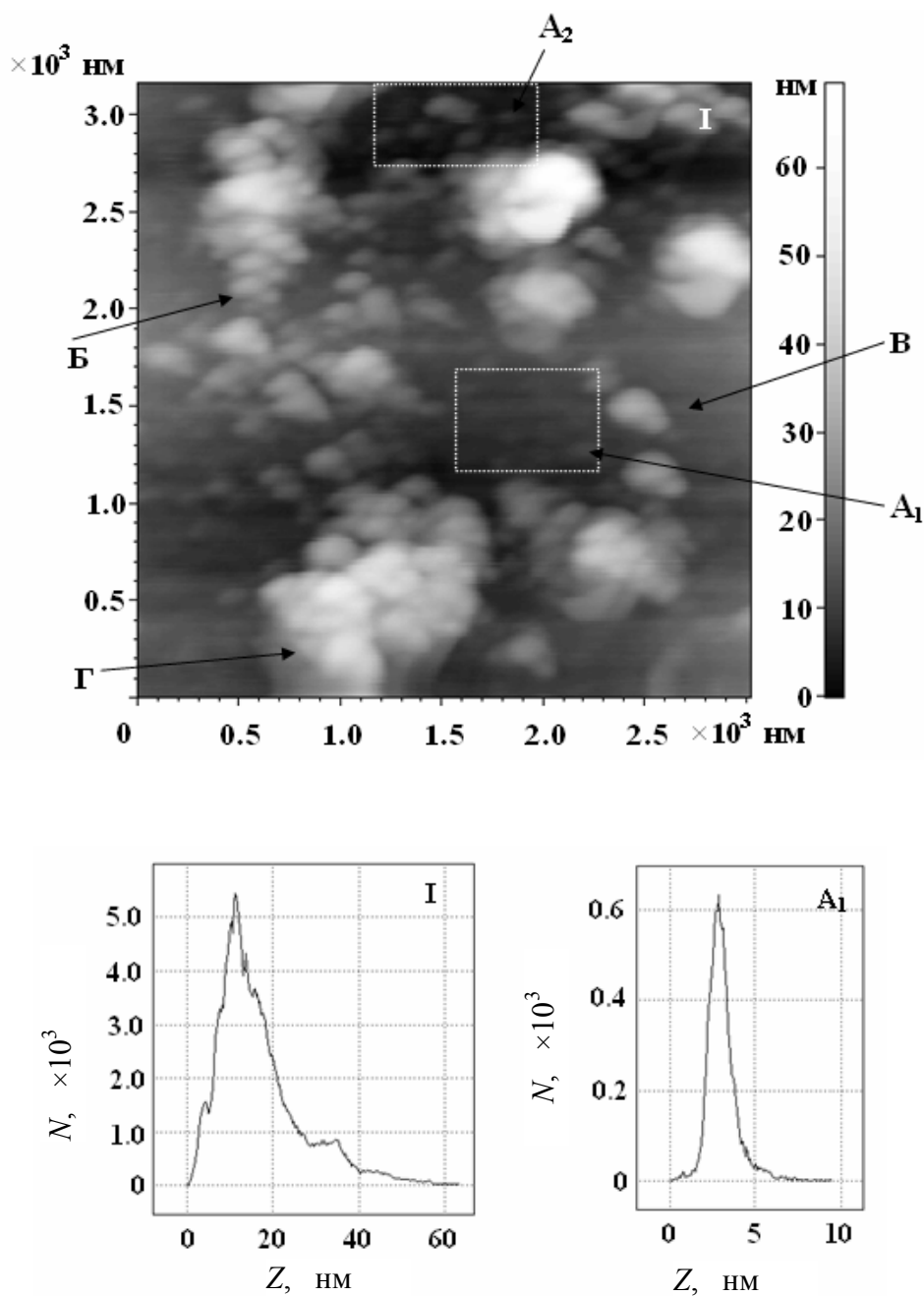


Рис. 2. АСМ-изображение, характеризующее структурную неоднородность поверхности тонкой пленки.

Зависимости распределения точек рельефа поверхности $N(Z)$:

I — всей поверхности (3×3 мкм) пленки; A₁ — выделенного ровного (однородного по высоте) участка поверхности.

Указатели A₂, Б, В, Г используются для описания рисунка в тексте

АНАЛИЗ СТРУКТУРНОЙ ОДНОРОДНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ

Полученная из АСМ-изображения зависимость распределения количества точек (N), характери-

зующих высоту (Z) элементов рельефа поверхности для участка (3×3 мкм) (рис. 2) тонкой пленки, показывает, что рельеф поверхности пленки (I) может иметь значительные разбросы по высоте в интервале от 5 до 35 нм. В то же время на этом же АСМ-изображении на кривой распределения $N(Z)$

наблюдаются отдельные относительно ровные по высоте участки (A_1) поверхности, рельеф которых характеризуется элементами со средней высотой в $3\div 4$ нм, что близко к размерам толщины одного молекулярного слоя.

Детальный анализ всей поверхности (I) (рис. 2) в режиме топографии подтвердил, что реальная поверхность пленки не является однородной, а может представлять собой набор "структурных образований". Учитывая структурную неоднородность элементов поверхности пленки, было проведено разбиение исследуемой поверхности на отдельные участки и рассмотрение их по отношению к некоторому базовому элементу. При этом для классификации объектов анализа ровные участки поверхности пленки (типа A_1) принимались в качестве правильно сформировавшегося слоя пленки, в то время как "структурные образования" такие, как Б, В, Г, рассматривались в качестве возможных дефектных образований различной степени сложности в структуре пленки.

Анализ ровных участков поверхности типа (A_1 , A_2) (рис. 2), состоящих из подобных по форме и размерам и плотно расположенных в одной плоскости элементов, позволил выявить базовый элемент структуры наблюдаемой поверхности и определить его латеральные размеры. Такой элемент структуры поверхности, неделимый на более мелкие части, был назван доменом [5].

Классификация поверхности по отношению к базовому элементу (домену) дает возможность условно разделить наблюдаемую поверхность пленки на типы, которые можно сравнивать с образованиями, обнаруженными в других пленках.

A_1 , A_2 : *упорядоченные в плоскости домены* — ровные участки из расположенных в одной плоскости (здесь — плоскости сканирования) базовых доменов, формирующих сплошной монослой;

Б: *неупорядоченные в одной плоскости домены* — участки компактного расположения доменов поверх ровного (упорядоченного) участка поверхности пленки;

В: *соединение (слипание) доменов в агрегаты* — "слипшиеся" домены, в которых не наблюдаются слабо наблюдаются границы раздела;

Г: *нагромождение доменов и агрегатов* — скопление отдельных доменов и агрегатов — структурное образование, в котором не наблюдается какой-либо порядок.

Изучение отдельных доменов на относительно ровном участке (A_2) поверхности тонкой пленки (рис. 3) показало, что в основном домены имеют овальную вытянутую форму в плоскости слоя пленки со средними латеральными размерами 200×100 нм. Высота выступающей части домена составляла 3 нм. Характерная овальная в плоскости сканирования форма доменов может быть связана с особенностями укладки полимерной цепи

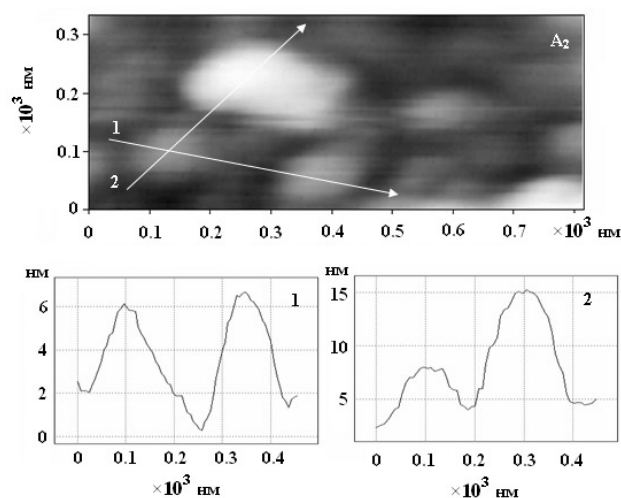


Рис. 3. АСМ-изображение участка пленки (A_2), затененного на рис. 2. из-за значительного перепада высоты элементов рельефа поверхности. Сечения 1 и 2 позволяют оценить размеры доменов

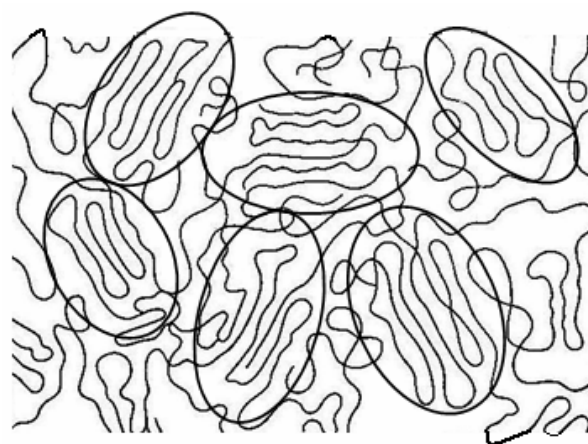


Рис. 4. Схематическое представление надмолекулярной организации аморфного полимера в виде доменов (модель Иеха) [5]

макромолекулы, составляющей основу домена, например в сворачивании полимерной цепи макромолекулы в некоторой плоскости. Подобная конструкция домена в виде свернутой макромолекулы была рассмотрена в модели Иеха (рис. 4) [6].

Используя результаты электронно-микроскопических исследований ряда аморфных полимеров, он предположил, что аморфное состояние полимеров характеризуется наличием упорядоченных областей — доменов ("зерен"), образованных молекулами, имеющими складчатые конформации (рис. 4). Домены связаны между собой проходными полимерными отрезками (цепями), что позволяет рассматривать возможность расположения

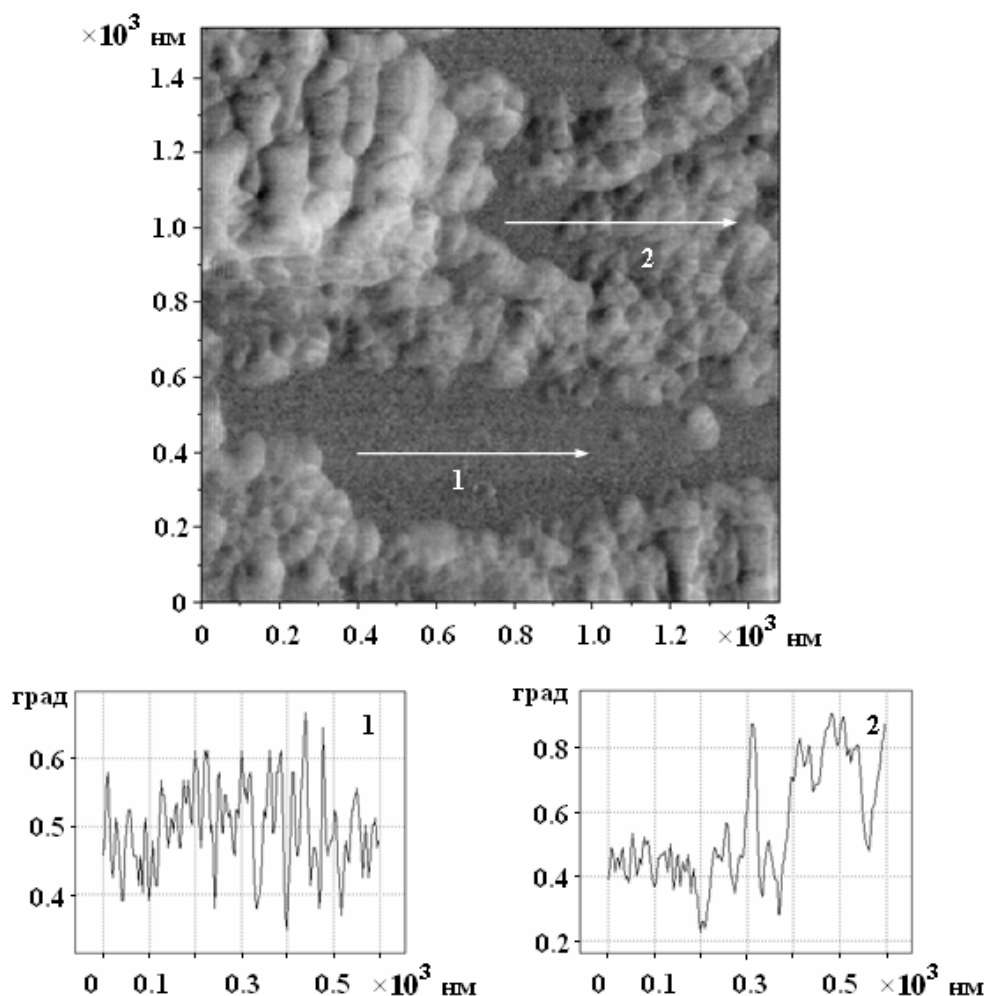


Рис. 5. АСМ-изображение в режиме фазового контраста, обнаруживающее непокрытый участок подложки. Сечения 1 и 2 отражают характерный отклик — реакцию зонда кантилевера при взаимодействии с поверхностью подложки (1) и поверхностью перехода от подложки к пленке (2)

доменов не только в одной плоскости, но и под углом друг к другу [7]. Отметим, что такая модель применительно к нашему случаю позволяет объяснить разброс размеров доменов, наблюдаемых в эксперименте. Рассмотрение доменной структуры поверхности пленки (рис. 2) и производных от нее структурных образований дает представление об организации поверхностного слоя пленки.

АНАЛИЗ ЦЕЛОСТНОСТИ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ, РАСПОЛОЖЕННОЙ НА ПОДЛОЖКЕ

При сканировании поверхностного слоя тонкой пленки (рис. 5) были обнаружены участки, предполагаемые в качестве поверхности подложки. При этом сама ЛБ-пленка располагалась на по-

верхности подложки в виде островков.

Наличие островкового характера распределения пленки по поверхности подложки позволило рассмотреть, с одной стороны, отдельно расположенные домены, а с другой стороны — группы рядом расположенных доменов, взаимодействие которых между собой могло прояснить процессы при образовании сплошной пленки. Наблюдаемую структуру островковых и полуостровковых участков пленки (рис. 6) можно рассматривать:

- как отдельно расположенные домены с латеральными размерами $80\div 100$ нм и высотой ≈ 3 нм (2а);
- как группы из нескольких отдельных доменов, расположенных рядом (3);
- как группы слипшихся доменов, или ассоциатов (4).

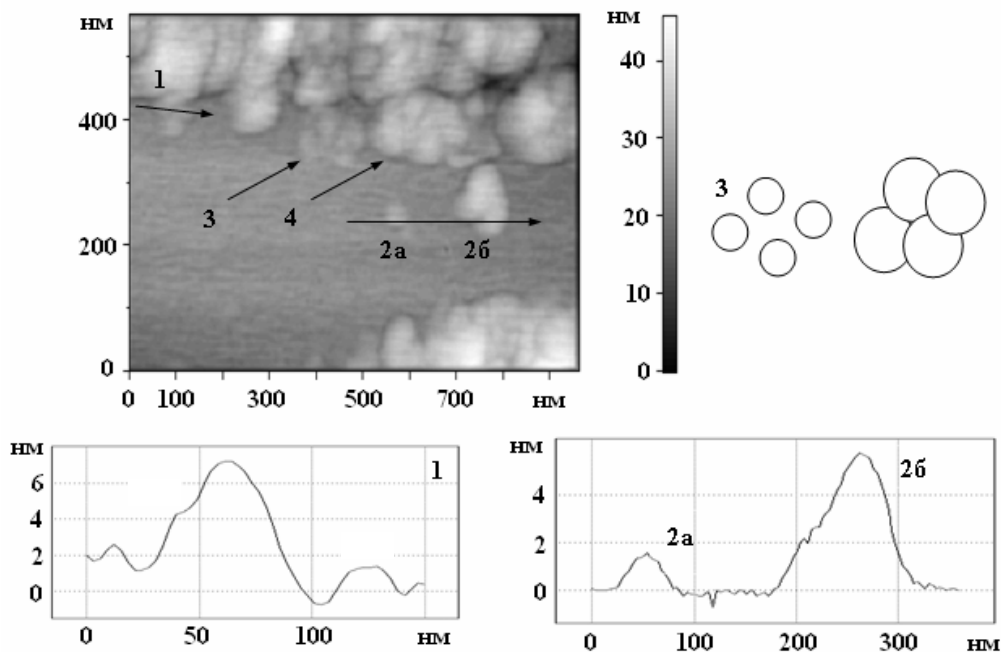


Рис. 6. АСМ-изображение участка поверхности подложки и пленки, полученное в режиме топографии. Сечения 1, 2а и 2б характеризуют размеры отдельно расположенных однослойных и многослойных по высоте доменов; указатели 3, 4 описаны в тексте

Следует оговориться в отношении высоты доменов в 3 нм. Дело в том, что при рассмотрении в работе [3] поверхности подложки, приготовленной для нанесения пленки, было выяснено, что высоту ее рельефа могут определять элементы с диапазоном высот от 2 до 8 нм. Таким образом, наблюдаемые островки высотой в 3–4 нм, рассматриваемые как участки пленки толщиной в один монослой, можно было бы вполне отнести к рельефу подложки.

Однако наблюдения в режиме топографии и фазового контраста ровного участка поверхности, предполагаемого в качестве подложки, не выявили характерного рельефа подложки, наблюдавшегося при ее анализе на этапе приготовления для нанесения пленки. Тем не менее сравнение сечений (1 и 2) на изображении (рис. 5), полученном в режиме фазового контраста, подтвердили изменение характера сканируемой зондом поверхности при переходе от подложки к пленке, что дает основание предположить наличие двух разных поверхностей.

МОДЕЛЬ РОСТА ПЛЕНКИ

Исследование отдельно расположенных доменов и доменных образований на поверхности подложки (1, 2а и 2б) (рис. 6) показало, что они могут иметь близкие латеральные размеры, а их высота

соизмеряется с толщиной 1-, 2- и 3-слойных ЛБ-пленок. Используя прием изменения контраста полутонового изображения в режиме топографии, были получены изображения рельефа поверхности, позволившие выделить участки пленки, имеющие малые перепады высот по отношению к поверхности подложки и слаборазличимые для обнаружения при наличии других, более крупных, частей рельефа сканируемой поверхности. Тем самым стало возможным распознать мелкие детали пленки на поверхности подложки. При сравнении одного и того же участка поверхности с разной степенью контраста были обнаружены две группы доменов по четыре домена в каждой (смотри стрелки 3 и 4 на рис. 6), по которым можно представить динамику формирования пленки. Одна из групп (3), судя по высоте, может быть отнесена к осажденным на поверхность подложки доменам высотой в один монослой. Другая группа (4) представляет уже "подростки" домены, каждый из которых, как предполагается, увеличился в размерах за счет наплавления на них доменов последующих наносимых слоев пленки. Отмечено также слипание соседних на подложке укрупненных доменов до образования участков сплошной пленки.

Наблюдаемая при анализе данного образца неоднородная структура поверхности пленки может быть объяснена неравномерностью распределения доменов первого монослоя по поверхности подложки и, как следствие, нарушением связности

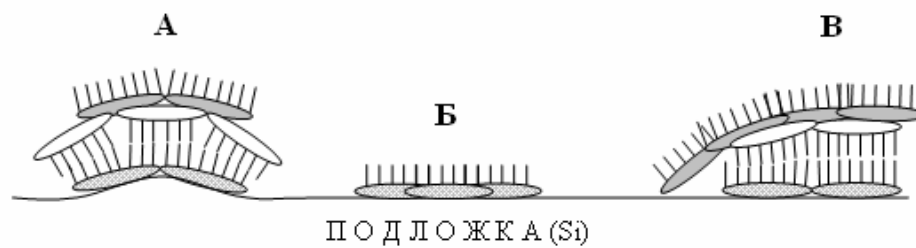


Рис. 7. Модели формирования структур при неполном покрытии слоями пленки поверхности подложки. Для удобства представления слои пленки выделены различной штриховкой

и разориентированием в расположении доменов в последующих наносимых слоях. Таким образом, исходя из полученных результатов (рис. 6) можно предложить следующие модели формирования структур при неполном покрытии слоями пленки поверхности подложки. Неравномерное распределение первого слоя на поверхности подложки может привести (рис. 7):

- к образованию пространственных структур из группы доменов — **А** (возможны двух- и трех-слойные формирования, подобные (4) на рис. 6);
- к образованию структур слипшихся доменов, расположенных в одной плоскости — **Б** (подобные образованию (3) на рис. 6);
- к образованию 3-слойной пленки — **В**.

ВЫВОДЫ

Предложен методологический подход к анализу структурной организации ЛБ-пленок, базирующийся на эвристическом моделировании и послойном изучении формируемой структуры объема пленок методом АСМ. Используя данный подход, были получены следующие результаты.

1. Выявлен элемент структуры пленки, который может быть принят в качестве базового элемента, латеральные размеры которого могут быть определены экспериментально методом АСМ.
2. Предложена гипотеза о разбросе размеров доменов, согласно которой размеры домена определяются особенностью укладки полимерной цепи макромолекулы, составляющей основу домена.
3. Исходя из анализа доменов пленки и доменных образований предложены модели формирования пленки при нанесении первых молекулярных слоев на подложку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физика тонких пленок. Т. 7: Современное состояние исследований и технические применения / Под ред. Хасса Дж., Франкомба М.Х. и Гофмана Р.У. М.: Мир, 1977. 439 с.
2. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Изд-во "Химия", 1969. 319 с.
3. Розанов В.В., Евстапов А.А. Влияние топологии поверхности подложки на структуру формируемых ленгмюровских пленок // Научное приборостроение. 2007. Т. 17, № 4. С. 3–8.
4. Голоудина С.И., Склизкова В.П., Пасюта В.М. и др. Пленки Ленгмюра-Блоджетт жесткоцепного полиимида: получение и структура // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2003. № 10. С. 103–109.
5. Голоудина С.И., Лучинин В.В., Розанов В.В. и др. Исследование поверхностной структуры пленок Ленгмюра—Блоджетт гребнеобразного жесткоцепного преполимера полиимида методом атомно-силовой микроскопии // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32, вып. 23. С. 54–59.
6. Yeh G.S. A Structural Model for the Amorphous State of Polymers: Folded Chain Fringed Micellar Grain Model // J. Macromol. Sci. B. 1972. V. 6, N 3. P. 465–478.
7. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978. 312 с.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург*

Материал поступил в редакцию 14.04.2008.

THE METHODOLOGY OF LB FILM STRUCTURE ANALYSIS BY MEANS OF HIGH RESOLUTION MICROSCOPY

V. V. Rozanov, A. A. Evstrapov

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The heuristics models of structure forming in thin (1–3 layers) Langmuir—Blodgett (LB) films are suggested and studied. The models are designed on experimental results of studying LB films by means of atomic force microscopy (AFM). Domain is shown to be a base element of LB films. The hypothesis of spread in domain values, being in accord with Yeh domain model, is discussed. The model of film growth based on analysis of homogeneity and continuity of film structure is suggested.