

УДК 538.9

DOI: 10.31040/2222-8349-2021-0-2-45-50

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
УЛЬТРАТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК**

© В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов, З.Х. Байгутлин, С.Б. Оразова

Представлены результаты экспериментального исследования локальных электрофизических свойств ультратонких полимерных пленок методами атомно-силовой микроскопии с проводящим зондом. С учетом специфики объектов проведено обоснование выбора режима работы прибора. Установлено, что места протекания тока (проводящие каналы) на токовом изображении имеют вид отдельных точек размером в несколько нанометров. Определена плотность тока в проводящих каналах. Расположение наблюдаемых каналов хорошо соотносится с моделью проводимости по границам зерен надмолекулярной структуры полимера.

Работа выполнена при поддержке проекта «Зеркальные лаборатории» Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» и Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы.

Ключевые слова: тонкие полимерные пленки, атомно-силовая микроскопия с проводящим зондом, проводящие каналы, надмолекулярная структура.

**Введение.** Диэлектрические пленки играют важную роль в изготовлении полупроводниковых приборов и интегральных микросхем по планарной технологии и используются как изолирующие слои и защитные (пассивирующие) покрытия. В то же время в физике тонких диэлектрических слоев существует круг явлений, объединяемых общим свойством резкого и обратимого изменения проводимости диэлектриков, – эффекты переключения. Эти эффекты были обнаружены и исследованы в разных классах объектов, в том числе в органических и полимерных материалах. Наиболее интенсивно в настоящее время развивается направление, в котором резистивное переключение используется для разработки твердотельных элементов памяти (резистивная память, Resistive Random Access Memory [1, 2]). Резистивное переключение обычно исследуется в экспериментальной конфигурации металл-диэлектрик-металл при общей тенденции перехода от микро- к нано-размерам.

Диэлектрические пленки должны удовлетворять ряду требований: быть одинаковыми по толщине и иметь однородные структуру и состав. Параметры пленок должны быть надежно контролируруемыми и воспроизводимыми, а методы получения пленок должны обеспечивать возможность максимально полной автоматизации, быть экономичными и безопасными. Требуется, чтобы диэлектрический (в частности, полимерный) слой покрывал поверхность по возможности тонким слоем, имел высокую электрическую прочность, достаточную механическую устойчивость и термостойкость. Оказалось, что таким условиям удовлетворяют полимеры из класса полигетероариленов – например, полидифениленфталид (ПДФ). В тонких пленках таких полимеров резистивное переключение может быть инициировано не только электрическим полем, но и одноосным давлением, термоионизацией ловушек, электронным или ионным облучением, изменением граничных условий, магнитным полем [3].

КОРНИЛОВ Виктор Михайлович – д.ф.-м.н., Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: kornilov@anrb.ru

ЛАЧИНОВ Алексей Николаевич – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: lachinov\_a@mail.ru

БАЙГУТЛИН Закир Хамзаевич, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: baigutlin.zakir@yandex.ru

ОРАЗОВА Сабина Батыровна, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: hairerdinova.2011@mail.ru

Считается общепринятым, что в результате резистивного переключения перенос заряда сквозь полимерную пленку происходит по проводящим каналам нанометровых размеров, при этом остальной объем полимера остается в диэлектрическом состоянии. Вопрос о механизме резистивного переключения в диэлектрических (полимерных) пленках является дискуссионным. Более конкретно задачу можно сформулировать следующим образом: существуют ли проводящие каналы изначально в диэлектрической матрице в связи с особенностями структуры и состава диэлектрика или они инициируются внешним воздействием.

При АСМ-исследовании полимерных слоев установлена возможность создания сплошных и однородных по толщине субмикронных пленок ПДФ при уменьшении толщины вплоть до 5 нм. Качество поверхности и внутренняя структура полимерных пленок может определяться строением полимерных молекул и их поведением в растворе, наличием макромолекул разной конфигурации, а также реологическими свойствами раствора в процессе изготовления пленок. Морфология поверхности полимерной пленки в диапазоне толщин 5~200 нм повторяет морфологию подложки, что является следствием однородности пленки по толщине. Этот факт представляется особенно важным при изучении электрофизических свойств субмикронных пленок ПДФ [4, 5].

В связи с этим была поставлена задача экспериментального исследования локальных электрофизических свойств ультратонких диэлектрических полимерных пленок методом атомно-силовой микроскопии с проводящим зондом. Эта методика позволяет производить одновременное картографирование морфологии поверхности и регистрацию электрических неоднородностей в пленке полимера [6].

**Методика эксперимента.** Режимы исследования электрических параметров осуществлены в формате комплекса дополнительных программных и аппаратных средств, которые присоединяются к базовым системам сканирующего мультимикроскопа СММ-2000Т. В итоге совместно со снимаемой картой рельефа осуществляется снятие поточечно дополнительных карт, которые соответствуют данному рельефу. Дополнительные карты несут информацию об электрических потенциалах или об электрической проводимости с локальностью снятия данных до единиц ангстрем. Для реали-

зации дополнительных режимов на зонд микроскопа (кантилевер), который используется в микроскопе СММ-2000Т, со стороны острия зонда напылена износостойкая проводящая пленка с незначительным электрическим сопротивлением. Кантилевер устанавливается на АСМ-стол микроскопа СММ-2000, имеющий электрическую развязку с корпусом прибора. Напряжение  $U$  (мВ), которое подается на образец базовой системой микроскопа, управляется из контрольной панели СТМ – режима в промежутке от  $-5$  до  $+5$  В с точностью до 1 мВ. Сигнал, формирующий второе изображение (т.е. снимок, который получается одновременно с изображением АСМ-рельефа), в режиме исследования электрических характеристик попадает на вход для регистрации туннельного тока ( $I_t$ ). При этом нужно подключить в контрольной панели функцию Double Scan и выбрать канал  $I_t$  в соответствии с описанием микроскопа.

Для исследования методом АСМ изготавливались полимерные пленки на полированных подложках из нержавеющей стали по методике, описанной в работе [7]. Толщина пленок задавалась концентрацией полимера в растворителе – циклогексаноне. Для определения толщины пленок в них создавалось углубление до поверхности подложки при помощи медного микрорезака. Стенка углубления представляла собой ступеньку с высотой, равной искомой толщине.

**Результаты исследования.** На первом этапе были получены изображения поверхности исходного образца, снятые одновременно в режиме АСМ (поддержание постоянной силы) и в режиме регистрации тока, протекающего в месте контакта проводящего кантилевера с образцом.

Для исследования было предложено исследовать полимерную пленку, изготовленную на металле. Для анализа внутреннего строения пленки и морфологии поверхности образца применялась методика скрайбирования. Часть полимерной пленки механически удалялась для одновременного наблюдения полимерной пленки на металле и чистого металла. На рис. 1 представлено изображение морфологии поверхности исследуемого образца при разных режимах регистрации. При этом левая часть каждого изображения соответствует участку, покрытому пленкой, правая часть – чистый металл. Построение профиля позволило определить толщину пленки. Значение толщины пленки составило 32 нм (рис. 1, а).

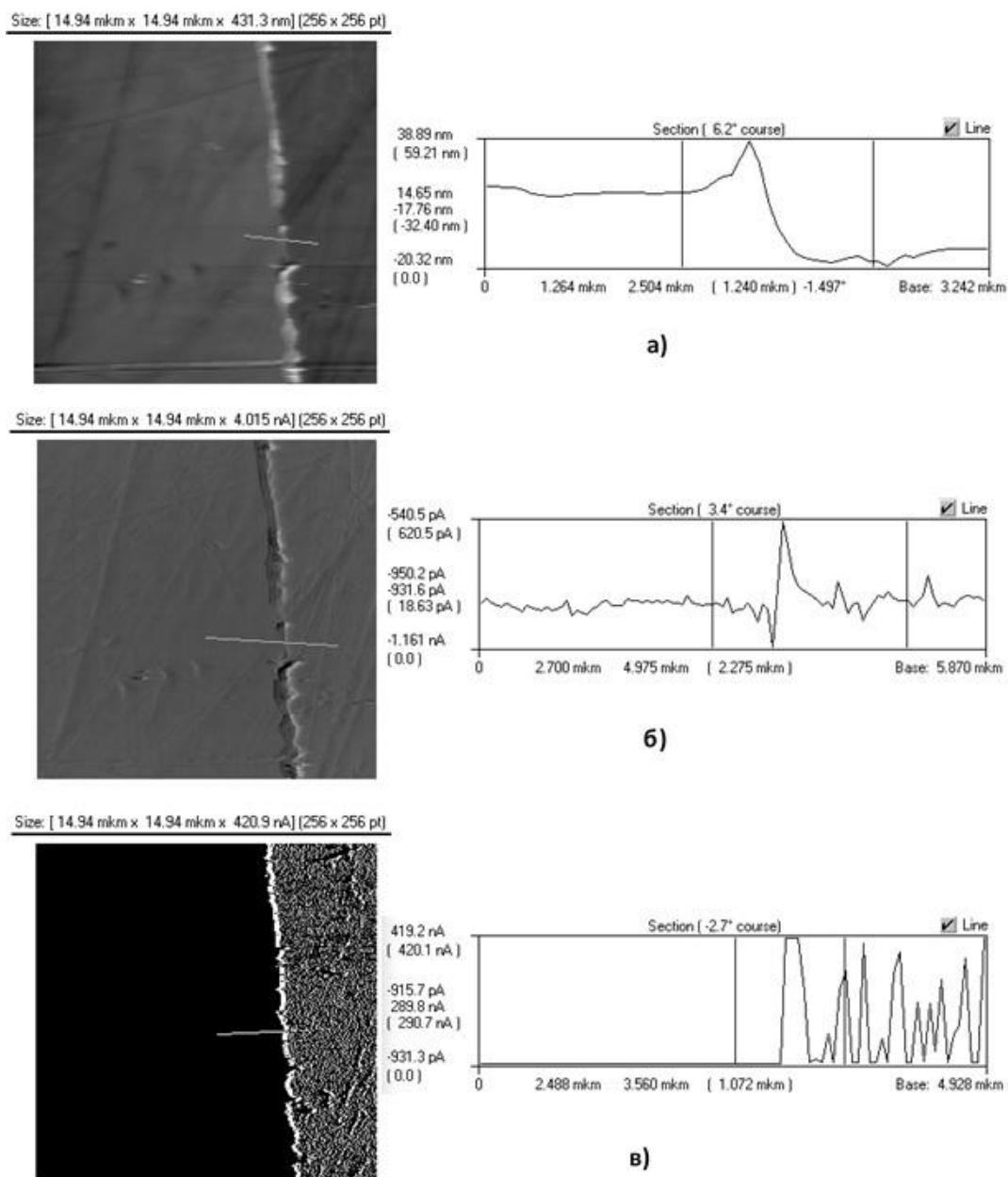


Рис. 1. Изображение одного и того же участка поверхности образца, полученное при использовании разных режимов регистрации: *а* – АСМ-изображение при поддержании постоянной силы взаимодействия кантилевера с образцом; *б* – токовое изображение при поддержании постоянной силы взаимодействия; *в* – токовое изображение в режиме работы с неконтролируемой силой прижима

Изображение рис. 1, *б* получено в режиме регистрации тока сквозь полимерную пленку в режиме поддержания постоянной силы взаимодействия кантилевера с образцом. В результате многочисленных исследований было показано, что в режиме поддержания постоянной силы ни на полимере, ни на металле токовые особенности не регистрируются. Это свидетельствует о том, что на поверхности металла в результате механической обработки и взаимодействия с атмосферой формируется тонкий слой, обладающий диэлек-

трическими свойствами. Сила взаимодействия кантилевера с образцом в данном эксперименте составляла 10 nN, и этого оказалось недостаточно для создания электрического контакта. Построение профиля для токового изображения (рис. 1, *б*) показывает, что разница между величиной тока в области полимера и в области металла составляет 15–20 pA. Наблюдаемые в данном режиме токовые особенности обусловлены реакцией чувствительного преобразователя на движение кантилевера в области какой-либо неровности.

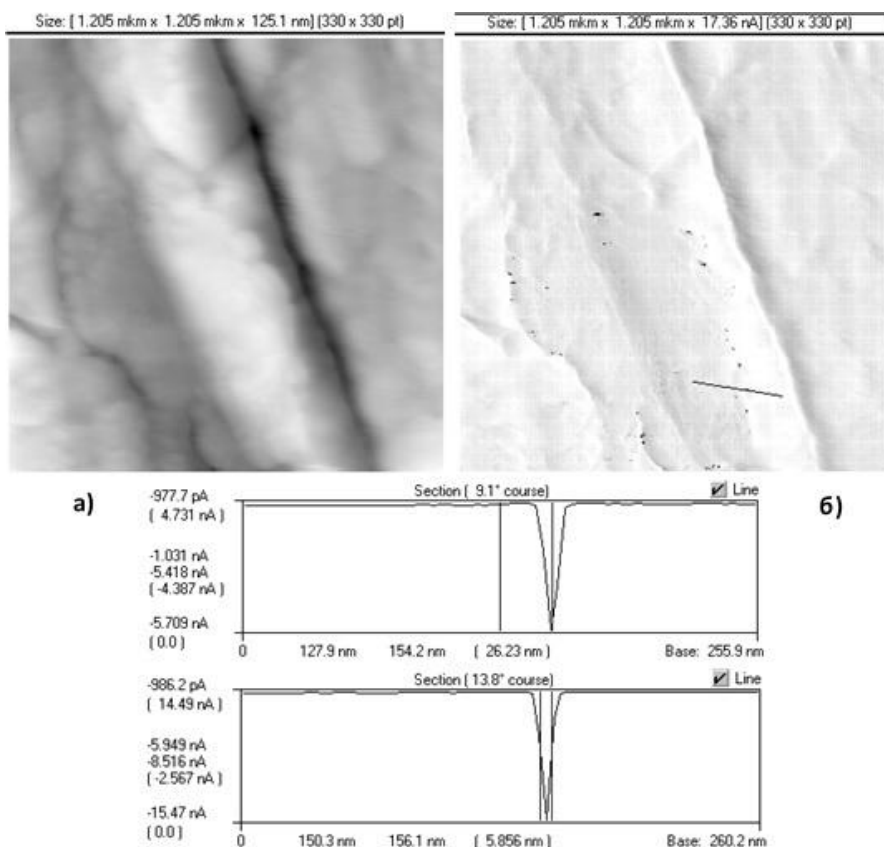


Рис. 2. Изображение внутреннего строения полимерной пленки. Морфология поверхности (а) и токопроводящие каналы на фоне геометрического рельефа (б)

Чтобы реализовать истинный электрический контакт между кантилевером и образцом, был использован режим работы с неконтролируемой силой прижима кантилевера к образцу (рис. 1, в). Видно, что в области металла наблюдаются большое количество ярких точек, соответствующих местам протекания тока. За пределами чистого металла протекание тока не происходит. Построение соответствующего профиля позволяет оценить величину тока в конкретной точке. Видно, что величина тока меняется в широких пределах от точки к точке в диапазоне от единиц нА до 420 нА. Было установлено, что в режиме неконтролируемой силы взаимодействия кантилевера с образцом полимер начинает деформироваться в процессе сканирования образца. В результате длительного сканирования поверхности полимера регистрируются токовые особенности разного вида и интенсивности. Интерпретировать такие токовые изображения практически невозможно, потому что получение каждого нового изображения одного и того же участка приводит к добавочной непредсказуемой модификации поверхности полимера.

В связи с этим была предпринята попытка искусственно создавать деформированные участки полимерной пленки не на всю глубину. Это позволило бы получать изображение не поверхности, а внутренней структуры полимера. Свойства приповерхностной области полимерных слоев обычно отличаются от свойств полимера внутри слоя. В частности, известно, что боковые функциональные группы полимеров ориентируются преимущественно по нормали к поверхности раздела полимер–воздух. Предполагалось, что удаление приповерхностного слоя позволит пронаблюдать картину распределения протекающих токов в режиме постоянной силы взаимодействия кантилевера с образцом. Для проведения данного эксперимента были изготовлены полимерные пленки толщиной порядка 120 нм, чтобы внутреннее строение полимерной пленки уверенно диагностировалось.

На рис. 2, а представлен внешний вид деформированного участка полимерной пленки (морфология поверхности). На рис. 2, б приведено токовое изображение, полученное одновременно с изображением рис. 2, а. Видно, что на токовом изображении кроме деталей рельефа, одинаковых с рис. 2, а,

наблюдаются токовые особенности, выглядящие на изображении как маленькие черные точки. На геометрическом изображении (рис. 2, а) таких точек не наблюдается, расположение точек коррелирует с границами элемента изображения, видного на обоих рисунках.

Изображение в токовом режиме представляет собой двумерное распределение величины протекающего тока для всего массива исследованных точек поверхности. Токковая особенность на изображении имеет вид ямки, глубина которой соответствует величине протекающего тока 4.4 нА. Вид профиля не позволяет достаточно точно определить геометрический размер токопроводящего канала, но этот размер по крайней мере меньше 6 нм. При многократном сканировании, особенно при увеличении масштаба изображения, наблюдается изменение величины токовых особенностей и формы их расположения. По-видимому, это связано с деградацией полимерного слоя при многократном, хотя и слабом воздействии кантилевера.

**Обсуждение результатов.** Таким образом, было проведено экспериментальное исследование ультратонких пленок полимера на металле методом атомно-силовой микроскопии с проводящим зондом. В результате было установлено, что характер воспроизведения токовых особенностей зависит от режима работы прибора. АСМ-изображение формируется в результате совместного протекания нескольких процессов. Часть процессов задается аппаратно, и их можно регулировать (наличие или отсутствие обратной связи, величина силы взаимодействия кантилевера с образцом, величина напряжения на проводящем зонде, скорость сканирования и т.д.). Имеется также ряд факторов, влияющих на конечное изображение, которые обусловлены спецификой исследуемых объектов. В частности, выяснилось, что при работе в режиме поддержания постоянной силы взаимодействия кантилевера с образцом ни на полимере, ни на металле токовые особенности не регистрируются. Режим работы с неконтролируемой силой прижима кантилевера к образцу позволяет пронаблюдать в области контакта с чистым металлом токопроводящие каналы в виде ярких точек, в то время как на полимере токовые особенности не регистрируются. Кроме того, при работе в режиме неконтролируемой силы полимер начинает деформироваться при взаимодействии кантилевера с образцом.

Для того, чтобы пронаблюдать токовые особенности внутри полимерного слоя в режиме поддержания постоянной силы взаимодействия, были искусственно созданы деформированные участки полимерной пленки не на всю глубину, то есть устранен поверхностный слой. В данном случае удалось зарегистрировать токовые особенности в виде темных точек, расположенных приблизительно по границе элемента изображения (рис. 2). Величина тока в точке, через которую проведен профиль, составляет 4,4 нА, линейный размер точки порядка 5–6 нм. Оценка величины плотности тока, локально протекающего сквозь полимерный образец, дает значения  $10^6$ – $10^7$  А/см<sup>2</sup>. Расположение токовых особенностей в основном вдоль некоторой линии позволяет сопоставить приведенные результаты с информацией о надмолекулярной структуре полимерных пленок [7] и о модели протекания тока по границам зерен, формирующихся при изготовлении полимерных пленок [8].

**Заключение.** В результате работы удалось визуализировать электропроводящие участки нанометровых размеров в диэлектрической полимерной матрице. Методы атомно-силовой микроскопии с проводящим зондом позволили определить линейные размеры проводящих каналов, величину и плотность тока в каналах. Сопоставление изображений, полученных в режиме протекания тока, с обычными АСМ-изображениями, позволило применить при интерпретации изображений модель переноса заряда в полимере по сеткам межзеренных границ. Таким образом, прослеживается взаимосвязь микроструктуры полимерного пленочного образца и его электронных свойств.

Полученные данные важны для интерпретации результатов электрофизических измерений в субмикронных пленках полимера и позволяют целенаправленно влиять на состав и надмолекулярную структуру полимера при изучении свойств резистивного переключения.

## Литература

1. Jeong D.S., Thomas R., Katiyar R.S., Scott J.F., Kohlstedt H., Petraru A., Hwang C.S. Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status // Reports on Progress in Physics 2012. V. 75. P. 076502.
2. Ling Q.-D., Liaw D.-J., Zhu C., Chan D.S.H., Kang E.T., Neoh K.G. Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms // Progress in Polymer Science. 2008. V. 33. P. 917.

3. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. Электроника тонких слоев широкозонных полимеров // УФН. 2006. V. 176. P. 1249.

4. Карамов Д.Д., Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Крайкин В.А., Ионова И.А. Атомно-силовая микроскопия субмикронных пленок электроактивного полимера // ЖТФ. 2016. Т. 86, № 7. С. 124–129.

5. Карамов Д.Д., Киселев Д.А., Малинкович М.Д., Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Гадиев Р.М. Атомарно гладкая поверхность и поверхностная поляризация субмикронных пленок полидифениленфталаида // Известия Уфимского научного центра РАН, 2017. № 4. С. 26–32.

6. Trapatseli M., Carta D., Regoutz A., Khiat A., Serb A., Gupta I., Prodromakis T. Conductive Atomic Force Microscopy Investigation of Switching Thresholds in Titanium Dioxide Thin Films // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 11958–11964.

7. Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Карамов Д.Д., Набиуллин И.Р., Кульвелис Ю.В. Надмолекулярная структура тонких пленок электроактивного полимера // ФТТ. 2016. Т. 58, № 5. С. 1030–1035.

8. Гадиев Р.М., Лачинов А.Н., Карамов Д.Д., Киселев Д.А., Корнилов В.М. Влияние толщины нанометровой пленки на свойства двумерного электронного газа вдоль границы двух диэлектриков // ЖЭТФ. 2016. Т. 150, № 1 (7). С. 168–175.

2. Ling Q.-D., Liaw D.-J., Zhu C., Chan D.S.H., Kang E.T., Neoh K.G. Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms. Progress in Polymer Science, 2008, vol. 33, p. 917.

3. Lachinov A.N., Vorobieva N.V. Electronics of thin layers of wide-band polymers. Physics-Uspexhi, 2006, vol. 176, p. 1249.

4. Karamov D.D., Kornilov V.M., Lachinov A.N., Kraikin V.A., Ionova I. A. Atomic force microscopy submicron films of electroactive polymer. Zhurnal tekhnicheskoy fiziki, 2016, vol. 86, no. 7, pp. 124–129.

5. Karamov D.D., Kiselev D.A., Malinkovich M.D., Kornilov V.M., Lachinov A.N., Gadiev R.M. Atomically smooth surface and the surface polarization of submicron films polydiphenylenphtalide. Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN, 2017, no. 4, pp. 26–32.

6. Trapatseli M., Carta D., Regoutz A., Khiat A., Serb A., Gupta I., Prodromakis T. Conductive atomic force microscopy investigation of switching thresholds in titanium dioxide thin films. J. Phys. Chem. C, 2015, vol. 119, pp.11958–11964.

7. Kornilov V.M., Lachinov A.N., Karamov D.D., Nabiullin I.R., Kulvelis Yu.V. The supramolecular structure of thin films of the electroactive polymer. Fizika tverdogo tela, 2016, vol. 58, no. 5, pp. 1030–1035.

8. Gadiev R.M., Lachinov A.N., Karamov D.D., Kiselev D.A., Kornilov V.M.. Effect of nanometer film thickness on the properties of two-dimensional electron gas along the border of two dielectrics. Zhurnal eksperimentalnoy i teoreticheskoy fiziki, 2016, vol. 150, no. 1 (7), pp. 168–175.

### References

1. Jeong D.S., Thomas R., Katiyar R.S., Scott J.F., Kohlstedt H., Petraru A., Hwang C.S. Reports on Progress in Physics, 2012, vol. 75, p. 076502.

## INVESTIGATION OF LOCAL ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF ULTRATHIN POLYMER FILMS

© V.M. Kornilov<sup>1</sup>, A.N. Lachinov<sup>2</sup>, Z.H. Baigutlin<sup>2</sup>, S.B. Orazova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Akmullah Bashkir State Pedagogical University,  
3a, ulitsa Oktyabrskoy revolyutsii, 450008, Ufa, Russian Federation

<sup>2</sup>Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre  
Russian Academy of Sciences,  
151, prospekt Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

This paper presents the results of an experimental study of local electrophysical properties of ultrathin polymer films using atomic force microscopy with a conducting probe. Taking into account the specifics of the objects, the choice of the device operation mode is justified. It is established that the current flow points (conducting channels) in the current image have the form of separate points of several nanometers in size. The current density in the conducting channels is determined. The location of the observed channels correlates well with the model of conductivity along the grain boundaries of the supramolecular structure of the polymer.

The work was supported by the «Mirror laboratories» project of the national research University «Higher school of Economics» and The Bashkir state pedagogical University named after M. Akmulla.

Key words: thin polymer films, atomic force microscopy with a conducting probe, conducting channels, supramolecular structure.