

УДК 541.64:535.5

## СКАНИРУЮЩАЯ РЕЗИСТИВНАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОЛИАНИЛИНА<sup>1</sup>

© 2005 г. Г. Б. Мешков\*,\*\*, В. Ф. Иванов\*, И. В. Яминский\*,\*\*

\*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук  
119071 Москва, Ленинский пр., 31

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.  
Физический и химический факультеты  
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 14.02.2005 г.  
Принята в печать 23.06.2005 г.

Описан метод сканирующей резистивной микроскопии. Обсуждены его преимущества и перспективы применения. Представлены результаты исследования полианилина и полианилина-полиамида.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время возрос интерес к проводящим полимерам в связи с расширением их области применения. Вместе с тем до сих пор нет четкой ясности относительно механизма проводимости и влияния микроструктуры на макроскопические характеристики материала, что приводит к необходимости детального изучения их свойств на микро- иnanoуровне.

Описываемая в работе сканирующая резистивная микроскопия является одним из методов сканирующей зондовой микроскопии, который совмещает в себе возможность измерения проводимости поверхности полимера с высоким разрешением атомно-силового микроскопа. Сканирующая резистивная микроскопия позволяет получать карту распределения удельного сопротивления поверхности исследуемого материала на микроскопических масштабах.

Впервые методы сканирующей зондовой микроскопии были применены в 1988 г. для исследования полимерных материалов [1], в 1990 г. – для изучения поверхностей проводящих полимеров (производных полипиррола и политиофена) [2], в том же году были получены первые изображения поверхностей с использованием схемы измере-

ний, применяемой в сканирующей резистивной микроскопии [3].

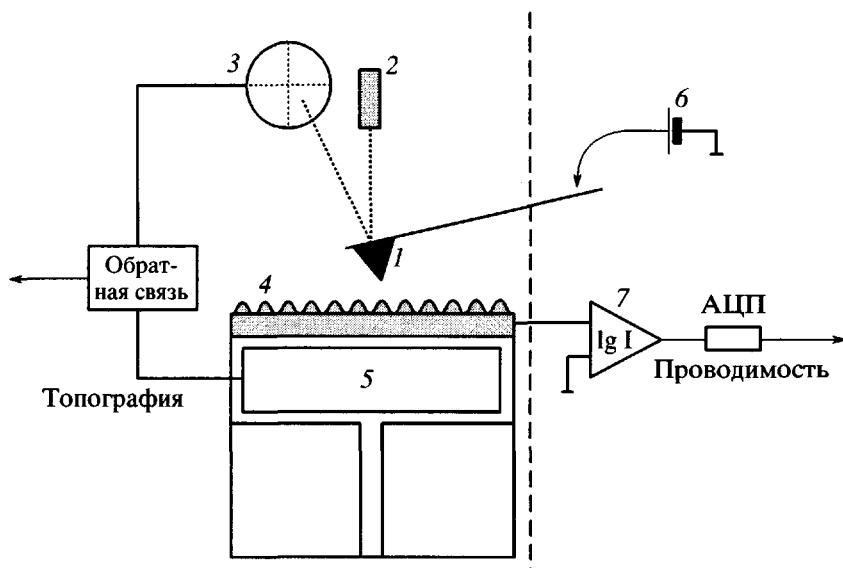
### МЕТОД СКАНИРУЮЩЕЙ РЕЗИСТИВНОЙ МИКРОСКОПИИ

Исторически метод сканирующей резистивной микроскопии был предложен в надежде измерить силы, действующие на зонд в сканирующей туннельной микроскопии при сканировании поверхности графита [4]. В отличие от атомно-силовой микроскопии метод не снискал большой популярности вследствие специфики получаемых данных и сложности измерений. Вначале его в основном использовали для изучения полупроводниковых материалов и определения концентрации носителей в полупроводниках [5]. С 1995 г., когда сканирующая резистивная микроскопия была реализована как дополнительный режим работы в основных коммерчески доступных сканирующих зондовых микроскопах, область применения этого метода стала постепенно расширяться. С ее помощью стали изучать различные объекты, например квантовые точки, нанотрубки, а также некоторые полимерные материалы.

Получаемые в методах сканирующей туннельной микроскопии и сканирующей резистивной микроскопии данные существенно различны. Сканирующий туннельный микроскоп дает картину распределения электронной плотности вблизи поверхности, а сканирующий резистивный микроскоп позволяет определить ее локальную проводимость.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32472а, 02-03-33254, 02-03-81012 Bel 2002\_a) и Международного научно-технического центра (проект 2207).

E-mail: meshkov@genebee.msu.ru (Мешков Георгий Борисович).



**Рис. 1.** Схема сканирующего резистивного микроскопа: 1 – кантителевер (зонд атомно-силового микроскопа), 2 – лазер, 3 – фотодиод, 4 – исследуемый образец, 5 – пьезотрубка, 6 – схема подачи постоянного напряжения на зонд, 7 – система измерения протекающего через контакт тока (логарифмический усилитель и аналого-цифровой преобразователь АЦП).

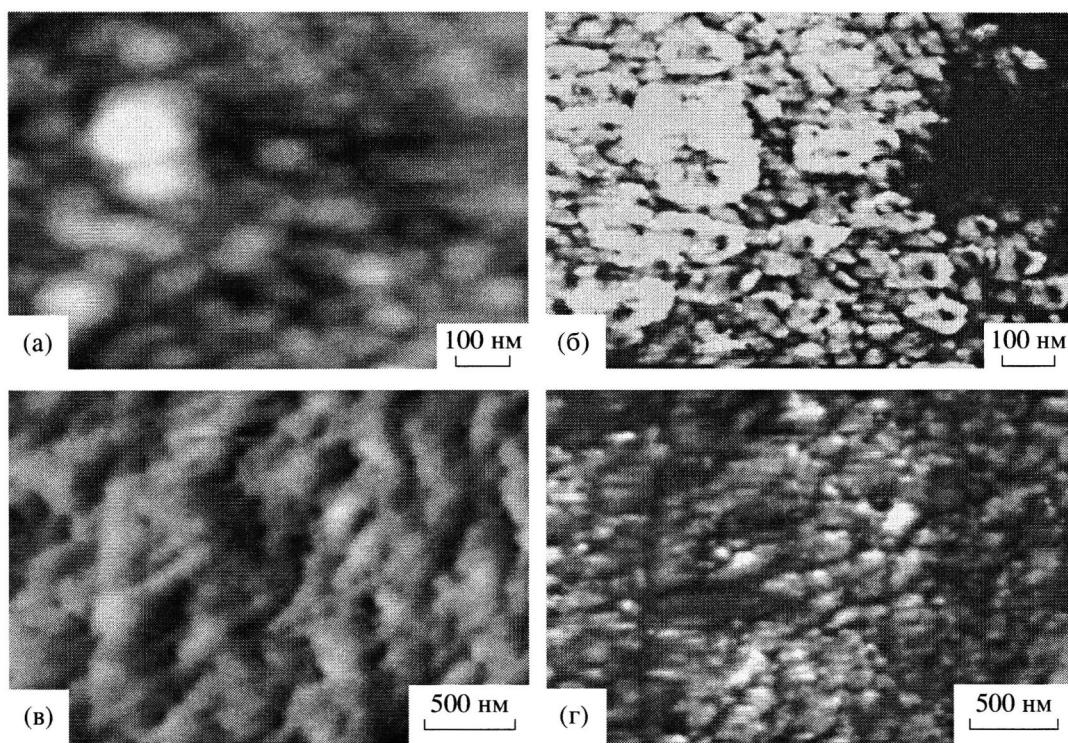
Можно отметить преимущества сканирующей резистивной микроскопии по отношению к другим методам измерения сопротивления. Так, в сканирующем резистивном микроскопе обеспечивается низкое давление на поверхность в месте контакта, точно контролируемая сила взаимодействия зонда с поверхностью и высокое горизонтальное разрешение вдоль исследуемой поверхности, позволяющее измерять распределение локальной проводимости с разрешением атомно-силового микроскопа. Таким образом, сканирующая резистивная микроскопия является более перспективным методом для измерения локальной проводимости материалов.

Стандартная схема сканирующего резистивного микроскопа приведена на рис. 1. Здесь к обычному атомно-силовому микроскопу (левая часть) добавляется система, обеспечивающая подачу на зонд постоянного потенциала и измеряющая протекающий при этом через контакт ток (правая часть). По току можно определить сопротивление контакта  $R$ , которое связано с удельным сопротивлением  $\rho$  и проводимостью  $\sigma$  исследуемой поверхности соотношением [6]

$$R = \frac{\rho}{4r},$$

где  $R$  – сопротивление контакта,  $\rho$  – удельное сопротивление поверхности образца,  $r$  – радиус острия зонда. Поскольку радиус зонда во время сканирования не меняется, согласно этой формуле получаем распределение проводимости по поверхности материала. Важно отметить, что обе части микроскопа работают одновременно, осуществляя независимые измерения. Для работы сканирующего резистивного микроскопа необходимо использовать кантителеверы из проводящего материала, либо диэлектрические кантителеверы, но с проводящим покрытием.

Получение данных о поверхности образца методом ACM происходит следующим образом. Зонд приводится в контакт с исследуемой поверхностью так, чтобы сила его взаимодействия с образцом была равна заданной величине. Затем образец приводится в движение с помощью пьезоманипулятора. При этом движение в горизонтальной плоскости осуществляется так, чтобы зонд перемещался вдоль определенного участка поверхности, построчно его сканируя. Следя за перемещением зонда, получаем информацию о топографии исследуемой поверхности. Сила взаимодействия зонда с поверхностью поддерживается постоянной, что обеспечивается системой обратной связи, которая соответствую-



**Рис. 2.** Изображение поверхности полианилина (а, б) и полианилина-полиамида (в, г). а, в – топография, б, г – проводимость.

щим образом перемещает образец в вертикальной плоскости.

Получение данных о локальной проводимости методом сканирующей резистивной микроскопии происходит синхронно с изучением поверхности методом АСМ. При сканировании в каждой точке поверхности измеряется ток, протекающий через область контакта, и на основе этих данных строится картина распределения проводимости поверхности.

Таким образом, результатом работы сканирующего резистивного микроскопа являются два синхронно полученных изображения. На одном отображается рельеф поверхности исследуемого материала, на другом – карта распределения локальной проводимости поверхности.

Относительная погрешность измерений проводимости в описанной выше схеме не превосходит 1%. Горизонтальное разрешение сканирующего резистивного микроскопа совпадает с разрешением атомно-силового микроскопа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали поверхность материалов полианилина и полианилин-полиамида с помощью сканирующего зондового микроскопа ФемтоСкан [7], который работал в режиме сканирующего резистивного микроскопа. Брали зонды фирмы “Mikromasch” с проводящим покрытием – зонды серии NSC14 с покрытием Cr-Au и жесткостью 5 Н/м.

Образцы полианилина представляли собой пленки, которые наносили на покрытые слоем золота стеклянные подложки осаждением при электрохимическом синтезе. Электрический ток снимался со слоя золота.

Полианилин-полиамид<sup>2</sup> представлял собой пленку толщиной 0.1 мм. Электрический контакт обеспечивался наносимой сверху на часть образца проводящей серебряной пастой.

<sup>2</sup> Образцы синтезированы на кафедре Высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ в группе В.Г. Сергеева и любезно предоставлены нам для исследований.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Полианилин*

Изображения поверхности полианилина в сканирующем резистивном микроскопе приведены на рис. 2. На рис. 2а показана топография поверхности, на рис. 2б – распределение локальной проводимости: белый цвет соответствует проводимости  $10 \text{ См}/\text{см}$ , черный – менее  $10^{-2} \text{ См}/\text{см}$ . Как видно, значения проводимости по кадру менялись более чем на два порядка. Возможно следующее объяснение наблюдаемой корреляции топографии и проводимости поверхности. Возвышенные участки пленки являются более допированными и поэтому обладают большей проводимостью и соответственно меньшим удельным сопротивлением. В то время как тонкие участки пленки, допированные в меньшей степени, являются плохо проводящими. Приведенная на рис. 2а и 2б картина распределения проводимости показывает наличие неоднородностей нанометровых размеров. Это дает основания также полагать и наличие неоднородностей степени окисления соответствующих масштабов.

### *Полианилин-полиамид*

На рис. 2в приведены изображения, характерные для поверхности полианилин-полиамида. На рис. 2г – показана топография, на рис. 2д – проводи-

мость соответствующего участка, черный цвет соответствует проводимости в  $0.1 \text{ См}/\text{см}$ , а белый –  $1 \text{ См}/\text{см}$ . Хорошо видна корреляция топографии и проводимости поверхности и наличие неоднородностей в проводимости поверхности на нанометровых масштабах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Albrecht T.R., Dovek M.M., Lang C.A., Grutter P., Quate C.F., Kuan S.W.J., Frank C.W., Pease R.F.W. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. № 3. P. 1178.
2. Yang R., Evans D.F., Christensen L., Hendrickson W.A. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 15. P. 117.
3. Morita S., Ishizaka T., Sugawara Y., Okada T., Mishima S., Imai S., Mikoshiba N. // Jpn. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. № 9. P. 1634.
4. Sugawara Y., Ishizaka T., Morita S., Imai S., Mikoshiba N. // Jpn. J. Appl. Phys. 1990. V. 29. № 1. P. 157.
5. De Wolf P., Snauwaert J., Hellemans L., Clarysse T., Vandervorst W., D'Olieslaeger M., Quaeyhaegens D. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1995. V. 13. № 3. P. 1699.
6. Thomson R.E., Moreland J. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1995. V. 13. № 3. P. 1123.
7. Филонов А.С., Гаврилко Д.Ю., Яминский И.В. Программное обеспечение для обработки трехмерных изображений “ФемтоСкан Онлайн”. М.: Центр перспективных технологий, 2005 - 89 с. (<http://www.nanoscopy.net>).

## Scanning Resistance Microscopy of Polyaniline

G. B. Meshkov\*,\*\*, V. F. Ivanov\*, and I. V. Yaminskii\*,\*\*

\*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 119071 Russia

\*\*Faculty of Chemistry and Faculty of Physics, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

**Abstract**—The method of scanning resistance microscopy is described. Advantages and future prospects of this method are discussed. The results on studying polyaniline and polyaniline–polyamide are presented.