УДК 539.24

## ЗОНДОВЫЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА ПОЛИМЕР – МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МИКРОПРОВОЛОКИ

О.Г. Рыбалко<sup>1,2</sup>, Д.Л. Загорский<sup>1</sup>, С.А. Бедин<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, 119333, Москва, Ленинский пр., 59 <sup>2</sup>Московский государственный институт электроники и математики, 109028, Москва, Б. Трёхсвятительский пер., 3/12. E-mail: rybalko\_og@mail.ru <sup>3</sup>Московский педагогический государственный университет 119992, Москва, М. Пироговская, 1

## Введение

Для создания микро- и наноразмерных структур часто применяется метод матричного синтеза. Один из его вариантов основан на использовании полимерной пористой матрицы, полученной по трековой технологии. Хорошо известно, что облучение тяжёлыми ионами некоторых полимеров приводит к образованию скрытых травимых треков в них. Дальнейшая химическая обработка служит причиной образования сквозных или тупиковых пор (в первом случае мы получаем хорошо известные трековые мембраны). Полученные поры затем могут быть заполнены различными материалами. Созданные при этом структуры обычно наследуют структуру исходной матрицы. Отличительной особенностью данного метода является лёгкость в выборе и регулировании формы и размера структур на стадии получения самой матрицы. Таким образом, появляется возможность простого, быстрого и экономичного создания большого количества микроили наноструктур с регулируемыми параметрами. При этом возникает необходимость контроля исходных пористых (темплейтных) матриц и изучения полученных структурреплик. Этой задаче и посвящена настоящая работа.

## Исследование исходных матриц

Первым этапом контроля при создании микро- и наноразмерных структур является изучение пор матрицы, их формы и размера. Традиционный метод их изучения – сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Однако помимо обычных ограничений (необходимости предварительной деструктивной подготовки образцов, требования предварительного покрытия диэлектрических образцов проводящим материалом) в нашем случае имеется и существенное ограничение в разрешении, которое проявляется в наиболее интересном для исследования диапазоне размеров.

В настоящей работе проведено исследование исходных трековых мембран с различными диаметрами пор – от 30 нм до 1 мкм. Сравнение СЭМ (микроскоп TESLA BS-340) и ACM (микроскоп Solver P47) результатов изучения поверхности трековых мембран показало, что метод СЭМ эффективен лишь при изучении мембран с порами диаметром более 50–80 нм.

VIII Международный семинар



Рис. 1. АСМ-изображение поверхности полимерной матрицы с треками диаметром 30 нм

На рис. 1 представлено полученное изображение поверхности ТМ с размерами пор 30 нм. Различимы не только поры, но и структура поверхности полимерной матрицы, имеющая сильноразвитый рельеф и состоящая из глобул размерами несколько десятков нанометров.

## Исследование заполненных матриц – «композитного» материала

Для приготовления образцов использован метод электрохимического (гальванического) заполнения пор металлом (медью). В идеальном случае получаемые структуры наследуют структуру материнской матрицы и представляют собой ансамбли из огромного числа идентичных микро- или наноразмерных структурных единиц. Однако, заполнение пор по всей поверхности полимера является неодинаковым. В результате получаются области с остриями, не полностью заполнившими поры, а также с теми, которые «вышли» на поверхность и образовали своеобразную «шляпку» (рис.2).



Рис. 2. СЭМ-изображение медных нанопроволок после удаления (стравливания) полимерной матрицы

Ранее для исследования полученных острий полимерную матрицу полностью удаляли (для последующего исследования образцов методом СЭМ). Авторами предложен метод исследования металлических структур непосредственно в ростовой матрице – своеобразного «композитного» материала (матрица + металлические микропроволоки). Этот прием позволил применить атомно-силовую микроскопию (ACM). При этом подходе появилась возможность изучения локальных электрических характеристик с одновременным получением данных о рельефе поверхности «композита».

Изучение топографии поверхности полимерной матрицы может быть произведено в двух основных режимах – контактном и полуконтактном (прерывистом контакте, или «tapping mode»). Сравнение результатов для исходной полимерной мембраны представлено на рис. 3.



Рис. 3. Отображение одного и того же участка поверхности полимерной матрицы с пророщенными остриями: в контактном (*a*) и полуконтактном (*б*) режимах

Одной из особенностей, возникающей при изучении композитных образцов методом ACM, является невозможность чёткого выделения металлических областей на фоне микрорельефа поверхности. Для устранения подобной неоднозначности нами использовался дополнительный режим ACM – отображение латеральных сил.



Рис. 4. Отображение поверхности полимерной матрицы с порами, заполненными медью: топография, полученная при помощи контактного метода (a), режим отображения латеральных сил ( $\delta$ )

Представленное отображение топографии, полученное в режиме прерывистого контакта, (рис. 4, a) дополняется отображением латеральных сил (рис. 4,  $\delta$ ). Хорошо видно, что участки, которые можно ошибочно принять за структуру рельефа поверхности, имеют контраст на изображении, отличный от общей картины. При сравнении рис. 4, *а* и рис. 4, *б* можно заметить, что чёрные пятна на изображении латеральных сил соответствуют порам, а светлые области – выпуклостям на топографическом изображении (стрелка 1). Отметим существование областей контраста, неразличимых на топографической картине (стрелка 2). Можно сделать вывод: светлые области на картине отображения латеральных сил соответствуют медным шляпкам.

Существует ещё один дополнительный режим ACM – отображение сопротивления растекания, который можно использовать для разделения подобных спорных областей. Полученные в этом режиме результаты приведены на рис. 5, a, где видны некоторые не заполненные до конца поры и «шляпки». Рис. 5,  $\delta$  иллюстрирует распределение сопротивления растекания для той же области поверхности. Отметим, что не только «шляпки», но и не до конца заполненные поры обладают проводимостью.



Рис. 5. Изображение поверхности полимерной матрицы с проращенными остриями: топография, полученная в контактном режиме (a), распределение сопротивления растекания ( $\delta$ )

Стрелка 1 указывает на проводящую пору. Очевидно, что зонд ACM обладает достаточной длиной и уже имеет контакт с металлическим острием. Стрелка 2 указывает также на области проводимости, но неотличимые от полимерной матрицы на топографической картине. Это исследование подтверждает ранее описанные результаты, полученные при использовании режима отображения латеральных сил.

Использование проводящего кантилевера дало возможность измерить и вольтамперные характеристики (ВАХ) единичных проволок. Показано, что ВАХ имеют омический характер, а средняя величина сопротивления для проволок с диаметром 50 нм (при длине 15 мкм) составляет порядка 9,5·10<sup>8</sup> Ом. Отметим, что значение это резко возрастало после нескольких часов выдержки в воздухе, что свидетельствовало о быстром образовании окисла на поверхности.

На наш взгляд, полученный композитный материал имеет потенциальные возможности для применения в электронике. В связи с этим способность ACM измерять локальные электрические характеристики единичной нанопроволоки представляется особенно интересной.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 08-08-01005-а и ОФН РАН «Новые материалы и структуры» № 4.23.