

Влияние условий синтеза на физические свойства тонких пленок кобальтсодержащего полиакрилонитрила

С. П. Коноваленко, Т. А. Бедная

Методами атомно-силовой и интерференционной микроскопии изучена поверхность пленок кобальтсодержащего полиакрилонитрила, полученных под воздействием некогерентного ИК-излучения при неглубоком вакууме. Определены толщины пленок кобальтсодержащего полиакрилонитрила и параметры самоорганизации полученных пленок. Показано, что, изменяя технологические параметры формирования пленок, можно получить материалы с различными электрофизическими свойствами. Рассмотрев пленки с позиций теории самоорганизации, установлено, что полученные структуры упорядочены. Выяснено, что с увеличением концентрации легирующей добавки наблюдается рост шероховатости и снижение средней взаимной информации, что существенно изменяет электрофизические свойства пленок.

Ключевые слова: наноматериалы, тонкая пленка, пиролизированный полиакрилонитрил, атомно-силовая микроскопия, самоорганизация, морфология.

Введение

Применение металлоуглеродных наноматериалов в качестве распознающей системы газоанализатора основывается на адсорбционно-резистивном эффекте, заключающемся в изменении удельной проводимости материала при селективном поглощении молекул газовой среды. Различия свойств материала определяются не только свойствами самого материала, но и его надмолекулярной структурой и межмолекулярными взаимодействиями.

Оптимизация электрофизических свойств достигается путем модифицирования состава тонких пленок. Из всех известных способов формирования материала именно метод пиролиза под воздействием некогерентного ИК-излучения при невысоком вакууме позволяет получать структуры, отличающиеся электрофизическими свойствами

пленок в зависимости от условий синтеза. Различные условия синтеза определяют морфологию пленок, которая оказывает влияние на свойства получаемого материала.

Ранее показано, что на пленках пиролизованного полиакрилонитрила (ПАН) отчетливо наблюдаются процессы адсорбции при взаимодействии с газовой смесью [1]. Учитывая этот эффект, целью данной работы является установление влияния условий синтеза на электрофизические свойства пленок кобальтсодержащего ПАН.

Экспериментальная часть

Пленкообразующий раствор готовили на основе ПАН в качестве электропроводящего компонента, добавляли CoCl_2 в качестве легирующего компонента для повышения избирательности и адсорбционной активности ПАН [2], а также диметилформамид в качестве растворителя обоих компонентов. Полученный раствор наносили на подложки из поликора. Способом нанесения тонких пленок полимеров выбран метод центрифугирования (где за счет центробежных сил происходит растекание капли пленкообразующего раствора на вращающейся диэлектрической подложке, что сопровождается испарением растворителя). В этом методе, варьируя концентрацию легирующего компонента в исходном растворе, скорость и время вращения подложки, можно получать пленки различной толщины. Структура пленок, полученных таким способом, находится в термодинамически неравновесном состоянии, по-

Коноваленко Светлана Петровна, доцент, к.т.н.
Таганрогский институт им. А. П. Чехова, филиал Ростовского государственного экономического университета.
Россия, 347936, Ростовская область, г. Таганрог,
ул. Инициативная, 48.

Тел. 8 (929) 820-07-69. E-mail: svetlana_s12@mail.ru

Бедная Татьяна Алексеевна, доцент, к.т.н.
Политехнический институт, филиал Донского государственного технического университета.
Россия, 347904, Ростовская область, г. Таганрог,
ул. Петровская, 109-а.

Тел. 8 (928) 956-15-32. E-mail: bednayat@mail.ru

Статья поступила в редакцию 13 марта 2017 г.

© Коноваленко С. П., Бедная Т. А., 2017

этому в дальнейшем полученные пленки необходимо подвергать термической обработке [3].

На рис. 1 представлена схема синтеза кобальтсодержащего ПАН. Полученные пленки отжигали в различных временных и температурных режимах в камере ИК-отжига [4–6].



Рис. 1. Схема синтеза тонких пленок кобальтсодержащего ПАН.

Морфология поверхности исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Solver P47 Pro (производства НТ-МДТ) в полуконтактном режиме в областях с размерами

5×5 мкм. Для определения толщины пленок исследовали их методом интерференционной микроскопии в белом свете на интерферометре МИИ-4, используя микрообъектив с апертурой 0,65. Измерение толщины пленок кобальтсодержащего ПАН определяли по величине изгиба интерференционных полос в местах, где была удалена пленка.

Толщина пленки определялась по формуле работы [7]:

$$h = 0,27\Delta N$$

где h – глубина канавки, мкм; ΔN – величина изгиба полосы в долях интервала.

Электрическое сопротивление образцов пленок кобальтсодержащего ПАН устанавливали на тераомметре Е6-13А.

Результаты и обсуждения

Меняя концентрацию модифицирующей добавки и условия синтеза тонких пленок (температура и время первого и второго ИК-отжигов), можно получать пленки с различной морфологией поверхности, что иллюстрируется рис. 2. Морфология поверхности, в конечном итоге, оказывает влияние на электрофизические свойства пленки, которые представлены в таблице. Отметим, что фазовый состав получаемых пленок при этом не меняется [8].

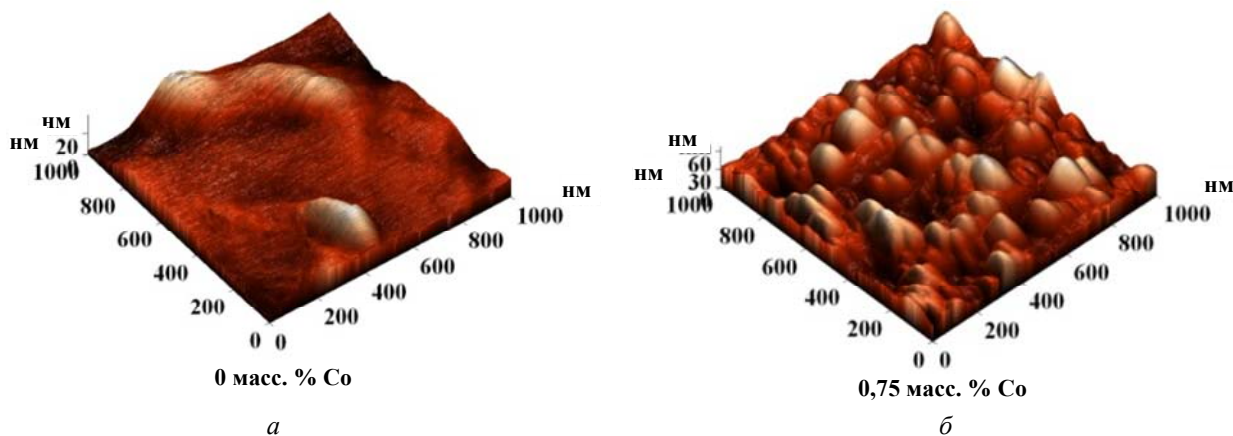


Рис. 2. Морфология поверхности пленок кобальтсодержащего ПАН, полученных при технологическом режиме $T_1 = 250$ °С, $t_1 = 5$ мин, $T_2 = 450$ °С, $t_2 = 10$ мин, при различных концентрациях модифицирующей добавки.

Таблица

Электрофизические свойства пленок кобальтсодержащего ПАН

№	$T_1 - t_1$, °С – мин	$T_2 - t_2$, °С – мин	ω (CoCl ₂), масс. %	h , нм	СВИ	СВИ _{min}	СВИ _{max}	R , ×10 ⁶ Ом
1	250-5	450-10	0	74	0,4668	0,2982	1,4901	13,00
2	250-5	450-10	0,25	76	0,2927	0,2376	0,9196	9,50
3	250-5	450-10	0,5	122	0,2504	0,2145	0,7470	5,95
4	250-5	450-10	0,75	155	0,2345	0,2081	0,7445	4,60
5	250-5	450-10	1	278	0,1826	0,1597	0,6908	4,50

Анализ АСМ изображений поверхности пленок состава Со/ПАН показывает, что при увеличении концентрации легирующей добавки также увеличивается и коэффициент среднеквадратичной шероховатости R_q . Для пленок кобальтсодержащего ПАН коэффициент шероховатости находится в пределах 12,4–55,3 нм. Рост параметра среднеквадратичной шероховатости говорит об усложнении структуры поверхности [9]. Таким образом, легирование ПАН кобальтом увеличивает шероховатость поверхность.

Сопоставление соответствующих профилей поверхностей и гистограмм распределения высот показывают, что при этом уменьшается размер холмов и увеличивается их высота (40–300 нм). Можно сделать вывод, что увеличение концентрации легирующей добавки приводит к образованию более острых пиков на поверхности пленки.

Для определения степени порядка структуры поверхности пленки кобальтсодержащего ПАН рассчитаны значения минимальной, средней и максимальной средней взаимной информации (СВИ), которые также приведены в таблице. Для реальных структур нанoeлектроники значения приведенной СВИ больше нуля. При этом, чем больше взаимосвязь высот между точками поверхности, тем больше значение СВИ. Так как значения $СВИ_{\max} > 0,67$ и $СВИ_{\min} > 0,03$, то это указывает, что полученные структуры являются упорядоченными. Таким образом, значения СВИ свидетельствуют о формировании равномерной упорядоченной пленки [10]. При этом установлено, что с увеличением концентрации легирующей добавки наблюдается рост шероховатости и снижение СВИ, что существенно изменяет электрофизические свойства пленок.

Из приведенной таблицы видно, что концентрация легирующей добавки также оказывает существенное влияние и на толщину пленок кобальтсодержащего ПАН, что отображено также и на графике рис. 3.

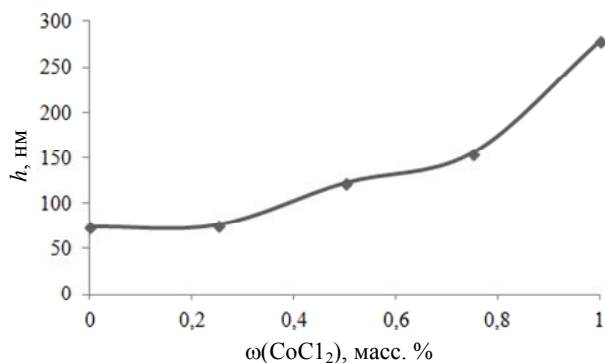


Рис. 3. Зависимость толщины пленок кобальтсодержащего ПАН от концентрации легирующей добавки ω .

Как видно из графика, увеличение концентрации хлорида кобальта приводит к закономерному увеличению толщины пленок, что объясняется расширением полимерной структуры образцов за счет внедрения в нее соединений кобальта.

Таким образом, уменьшение концентрации хлорида кобальта приводит к формированию более тонких пленок с более высокими значениями сопротивления (см. таблицу), что может быть связано со снижением концентрации носителей заряда.

Заключение

Свойства пленок кобальтсодержащего ПАН определяются условиями термической обработки и концентрацией легирующей добавки в виде хлорида кобальта. Так, с увеличением концентрации кобальта в пленкообразующем растворе наблюдается увеличение толщины пленки, шероховатости и уменьшения СВИ, что свидетельствует о формировании менее равномерной упорядоченной пленки.

Морфология поверхности пленок кобальтсодержащего ПАН после отжига значительно различается как по однородности пленок, так и по толщине получаемых полупроводниковых структур.

Таким образом, использование существующих методик диагностики позволяет получить информацию о профиле поверхности, что важно для оценки адсорбционно-резистивного эффекта применительно к задачам газоанализаторов. Вопросы установления определенной взаимосвязи электрофизических и структурных характеристик требуют отдельного теоретического и экспериментального рассмотрения в последующих исследованиях.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта имени Л. В. Красниченко.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anikeev N. A., Zaporotskova I. V., Polikarpov D. I. / European Polymer Congress. Book of Abstracts. (Pisa, Italy. 2013). P. 7.
2. Holliday B. J., Standford T. B., Swager T. M. // Chem. Mater. 2006. Vol. 18. P. 5649.
3. Коноваленко С. П., Бедная Т. А. / 18-ая Молодежная научная школа по твердотельной электронике «Микро- и нанотехника нового поколения». Тезисы докладов. (г. Санкт-Петербург. 2015). С. 61.
4. Бедная Т. А., Коноваленко С. П., Семенистая Т. В., Петров В. В., Королев А. Н. // Известия высших учебных заведений. Электроника. 2012. № 4(96). С. 66.

5. Коноваленко С. П., Бедная Т. А., Семенистая Т. В., Петров В. В., Мараева Е. В. // Электронный научный журнал «Инженерный вестник Дона». 2012. № 4 (ч. 2). (<http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1356>).

6. Karpacheva G. P., Bagdasarova K. A., Bondarenko G. N., Zemtsov L. M., Muratov D. G., Perov N. S. // Polymer Science. 2009. Vol. 51. No. 11–12. P. 1297.

7. Анпельт Г. Введение в методы микроскопического исследования. – М.: Медгиз, 1959.

8. Semenistaya T. V., Petrov V. V., Kalazhokov K. K., Kalazhokov Z. K., Karamurzov B. S., Kushkhov K. V., Konovalenko S. P. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2015. Vol. 51. No. 1. P. 9.

9. Konovalenko S. P., Bednaya T. A. // Journal of Nano and Electronic Physics. 2016. Vol. 8. No. 4, P. 04024.

10. Вихров С. П., Авачева Т. Г., Бодягин Н. В., Гришанкина Н. В., Авачев А. П. // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46. № 4. С. 433.

PACS: 73.61.-r, 81.05.Fb, 68.37.Ps

Influence of the synthesis conditions on the physical properties of the cobalt-containing PAN thin films

S. P. Konovalenko¹ and T. A. Bednaya²

¹Rostov State University of Economics (Taganrog Branch)
48 Iniciativnaya str., 347936, Taganrog, Russia
E-mail: svetlana_s12@mail.ru

²Don State Technical University (Taganrog Branch)
109-a Petrovskaya str., 347904, Taganrog, Russia
E-mail: bednayat@mail.ru

Received March 13, 2017

A film surface of cobalt polyacrylonitrile fabricated by the pyrolysis method under the influence of incoherent IR-radiation under low vacuum conditions was investigated by the methods of atomic force and interference microscopy. The thickness of the cobalt film of polyacrylonitrile and the parameters of self-organization of the films are determined. It is shown that it is possible to create materials with different physical properties by changing the process of film formation. The films were studied with use of the self-organization theory. It is found that the resulting structures are arranged. The increasing concentration of the dopant leads to rise of a roughness and to decrease of an average mutual information. Taken together these observations significantly change the electrical properties of the films.

Keywords: nanomaterials, thin film, pyrolyzed polyacrylonitrile, atomic force microscopy, self-organization, morphology.

REFERENCES

1. N. A. Anikeev., I. V. Zaporotskova, and D. I. Polikarpov, in *Book of Abstracts of Eur. Polym. Congr.* (Pisa, Italy. 2013). P. 7.
2. B. J. Holliday, T. B. Standford, and T. M. Swager, *Chem. Mater.* **18**, 5649 (2006).
3. S. P. Konovalenko and T. A. Bednaya, in *Proc. XVIII School on Micro- and Nanotech. of New Age* (Sant-Petersburg. 2015). P. 61.
4. T. A. Bednaya, S. P. Konovalenko, T. V. Semenistaya, V. V. Perov, and A. N. Korolev, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Elektronika*, No. 4 (96), 66 (2012).
5. S. P. Konovalenko, T. A. Bednaya, T. V. Semenistaya, V. V. Perov, and E. V. Maraeva. *Inzhenernyj Vestnik Dona*, No. 4 (2012) (<http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1356>).
6. G. P. Karpacheva, K. A. Bagdasarova, G. N. Bondarenko, L. M. Zemtsov, D. G. Muratov, and N. S. Perov, *Polymer Science.* **51**, 1297 (2009).
7. G. Appelt, *Introduction to Microscopic Investigation* (Medgiz, Moscow, 1959) [in Russian].
8. T. V. Semenistaya, V. V. Petrov, K. K. Kalazhokov, Z. K. Kalazhokov, B. S. Karamurzov, K. V. Kushkhov, and S. P. Konovalenko, *Surf. Eng. and Appl. Electrochemistry.* **51** (1), 9 (2015).
9. S. P. Konovalenko, T. A. Bednaya, *J. Nano- Electron. Phys.* **8**, 04024 (2016).
10. S. P. Vikhrov, T. G. Avacheva, N. V. Bodjagin, N. V. Grishankina, and A. P. Avachev, *Semiconductors* **46**, 433 (2012).