

На правах рукописи

Карамов Данфис Данисович

**АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ СУБМИКРОННЫХ ПЛЕНОК
ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Уфа – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении
Уфимский научный центр РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Корнилов Виктор Михайлович

Официальные оппоненты: **Сударь Николай Тобисович**
доктор физико-математических наук, доцент
ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский
политехнический университет Петра
Великого», профессор кафедры «Интегральной
электроники»

Юмагузин Юлай Мухаметович
доктор физико-математических, доцент
ФГБОУ ВО «Башкирский государственный
университет», заместитель заведующего
кафедрой физики и технологии
наноматериалов Физико-технического
института

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Уфимский государственный
авиационный технический университет»

Защита состоится « ____ » _____ 2016 года в _____ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.296.03 при Челябинском государственном
университете по адресу: 454001, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского
государственного университета.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2016г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, профессор

Е. А. Беленков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В тонких субмикронной толщины пленках полиарилефталидов наблюдаются уникальные электрофизические явления. От известных электропроводящих полимеров выбранные объекты отличает высокая степень локализации валентных электронов вблизи атомов углерода в скелетной части молекулы. В связи с этим они являются диэлектрическими материалами с большой шириной запрещенной зоны. Однако, при определенных условиях, они демонстрируют аномально высокие уровни электропроводности, сопоставимые с электропроводностью металлов. При этом аномально большое изменение электропроводности в таких материалах возникает не в результате процедуры допирования, а при выполнении двух критических условий:

- толщина пленок такого материала должна быть меньше определенной критической,
- наличие иницирующего относительно малого внешнего воздействия или поля.

Существует вполне обоснованное предположение о том, что возникновение высокой электропроводности в тонких пленках полимеров является следствием нескольких факторов. Во-первых, критическая толщина всегда коррелирует с глубиной проникновения поверхностного заряда в полимерную пленку, что означает, что весь объем пленки находится в поле поверхностного заряда (ПЗ). Во-вторых, в полимерном материале должны быть созданы условия для инжекции заряда на глубокие долгоживущие ловушки. При выполнении этих условий при контактировании полимера с металлическим электродом вследствие выравнивания уровней Ферми возникает диффузия носителей заряда на глубокие электронные состояния. При достаточно высокой концентрации этих состояний возможно перекрытие волновых функций соседних электронов и формирование узких зон делокализованных состояний. Здесь фактически речь идет об использовании модели Симмонса¹, которую позднее успешно применил Муса² для объяснения явлений автополевой эмиссии электронов, в том числе и из полимерных материалов.

В ряде работ было экспериментально показано наличие узких электронных зон в тонких пленках полимеров и влияния на характер их формирования положения уровня Ферми контактирующего с пленкой металла. Очевидно, что на электронные свойства тонких полимерных пленок будут большое влияние оказывать электронная (химическая) структура полимеров, надмолекулярное объемное упорядочение и поверхностное упорядочение.

¹ Simmons, J.G. New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films / J.G.Simmons, R.R.Verderber // Proc. Roy. Soc.- 1967.- A301.- №1464.- P.77-102.

² Mousa, M.S. In situ observation of the transition process from cold to hot electron emission during field emission assisted vacuum deposition of polymer on W tips/ M.S.Mousa, K.Lorenz, N.S.Xu // Ultramicroscopy. -1999. -V.79, - №.1-4. -P.43-49.

До сих пор большое внимание уделялось изучению влияния химической структуры макромолекул. Отмечалось, что если полимерная молекула имеет функциональные группы склонные к изменению конформации при захвате избыточного заряда, то в таких объектах переход в высокопроводящее состояние либо существенно облегчается (уменьшается величина инициирующих необходимый уровень инъекции избыточного заряда воздействий), либо происходит в диапазоне больших критических толщин.

Второму аспекту проблемы – роли надмолекулярного строения полимерных пленок внимания практически не уделялось за исключением нескольких работ посвященных проблеме пленкообразования подобных электроактивных материалов. В то же время, очевидно, что роль структуры пленок, толщина которых находится в интервале от нескольких нанометров до микрометра должна сильно влиять на электронные свойства.

Эффективными инструментами экспериментального исследования поверхностности, внутреннего строения, локальных электрофизических свойств субмикронных полимерных пленок являются методы сканирующей зондовой микроскопии. Наиболее распространенными являются методы атомно-силовой микроскопии (АСМ). Исследования надмолекулярной структуры имеют многократную ценность. Знание взаимосвязи микроструктуры полимерного пленочного образца и его электронных свойств может обладать ценным предсказательным качеством при проектировании каких-либо электронных устройств.

В связи с этим, целью настоящей работы явилось изучение надмолекулярной структуры и обусловленной ею поверхностной поляризации, а также локальных электрофизических свойств субмикронных пленок полидифениленфталида.

Для решения данной цели были поставлены следующие задачи:

- изучение надмолекулярной структуры в объеме субмикронных пленок полидифениленфталида методом атомно-силовой микроскопии.
- изучение поверхностной дипольной поляризации субмикронных пленок методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика.
- изучение локального переключения проводимости субмикронных пленок инициированного одиночным микрозарядом.
- выявление взаимосвязи надмолекулярной структуры субмикронных полимерных пленок с локальной электропроводимостью.

Научная новизна.

Впервые установлена взаимосвязь надмолекулярной структуры полимерных пленок с формированием агрегатов молекул в растворах, из которых изготавливаются пленки.

Показана возможность использования методики АСМ для исследования внутренней (надмолекулярной) структуры субмикронных пленок полимера. Достоверность результатов подтверждается методами малоуглового рассеяния нейтронов и вискозиметрией растворов полимера.

Впервые исследованы субмикронные пленки полидифениленфталида на наличие спонтанной поверхностной поляризации и влияние воздействия локального электрического поля на величину дипольной поляризации поверхности пленки.

Предложена модель формирования надмолекулярной структуры и поверхностного слоя полимера, базирующаяся на известных данных о строении и возможных конформациях полимерных макромолекул.

На основании исследований локального переключения наноразмерных проводящих областей обсуждается механизм протекания тока по каналам, образованным в межзеренных границах.

Защищаемые положения.

1. Надмолекулярная структура субмикронных пленок полидифениленфталида представляет собой агрегаты макромолекул в форме эллипсоидов, которые изначально формируются в исходном растворе полимера.

2. В тонких пленках полидифениленфталида возникает спонтанная поляризация вследствие ориентационного упорядочения боковых фрагментов макромолекул с большим дипольным моментом.

3. Переключение проводимости полимерных пленок из диэлектрического в металлоподобное состояние реализуется за счет воздействия на пленку дополнительного поля адсорбированных на поверхности ионов, генерируемых в вакууме при одиночном микроразряде.

Практическая ценность работы.

Полученные результаты открывают возможность целенаправленно влиять на структуру субмикронных пленок полидифениленфталида путем изменения реологических свойств исходного раствора. Это позволяет прогнозировать использование в качестве электроактивных пленочных элементов с заранее заданными параметрами толщиной до нескольких мономолекулярных слоев. Информация о поверхностной поляризации может быть полезной при разработке устройств на основе многослойных барьерных структур, а также полимерных интерфейсов, управляемых за счет изменения поверхностной поляризации.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием общепринятых методов исследования полимерных структур; воспроизводимостью результатов экспериментов, проведенных в одинаковых условиях, на современном оборудовании в ведущих российских и зарубежных научных центрах: сканирующем мультимикроскопе СММ-2000Т (ФГБОУ ВПО «БашГПУ им.М.Акмиллы», г.Уфа);

сканирующей зондовой нанолаборатории NTEGRA Prima (Центр коллективного пользования ФГБОУ ВПО «МИСиС», Москва); на установке «Мембрана» (ФГБУ ПИЯФ НИЦ КИ, Гатчина) и дифрактометре «Yellow Submarine» (Нейтронный центр Будапешта, Венгрия) методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН).

Публикации и апробация работы.

По теме диссертации опубликовано 25 работ, из которых 6 в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, 19 работ в других журналах и сборниках научных конференций. Основные результаты были апробированы на различных российских и международных конференциях, в частности, VI Всероссийской научно-практической конференции «Обратные задачи химии», г. Бирск 2011г.; Всероссийская молодежная конференция «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники», Уфа 2012,2014,2015гг.; XI Российской конференции по физике полупроводников, С.-Петербург 2013 г.; XVIII Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-2013), Черноголовка 2013 г.; XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-2015), Черноголовка 2015 г.; Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», посвящённой 80-летию члена-корреспондента РАН И. К. Камилова, Челябинск 2015 г.; VIII Международная школа - конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Фундаментальная математика и её приложения в естествознании», Уфа 2015г. и др.

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, четырех глав, выводов и списка литературы. Общий объем работы составляет 146 страниц, в том числе 52 иллюстраций. Библиография включает 145 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении обосновываются актуальность темы исследования, сформулирована цель работы, определены конкретные научные задачи, представлены положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна работы, показана практическая ценность полученных результатов, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе приведено описание основных методов и принципов работы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), приведен обзор литературы современного состояния исследований морфологий поверхности, надмолекулярной структуры и свойств полимерных материалов всевозможными методиками СЗМ. Приведены данные о химической структуре и об основных электрофизических характеристиках органических полимеров класса полиарилефталидов.

Во второй главе представлены физико-химические характеристики объекта исследования – полидифенилефталида (ПДФ), полимера из класса полиарилефталидов с полярными функциональными группами. ПДФ - это карбоциклический полимер с высокой химической стабильностью и термостойкостью (температура начала размягчения полимера составляет $\sim 420^\circ\text{C}$), прозрачностью в видимом диапазоне спектра и высокой механической прочностью. ПДФ хорошо растворим в традиционных органических растворителях, что делает его привлекательным с точки зрения создания субмикронных пленок из раствора полимера. Основными методами изготовления субмикронных пленок были метод центрифугирования, метод Ленгмюра-Блоджетт (Л-Б), а также метод полива.

Экспериментальные исследования надмолекулярной структуры субмикронных пленок были проведены методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) и методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН).

Исследования электрофизических явлений и свойств отдельных наноразмерных проводящих каналов производились в структуре типа «острие-плоскость», инициализация перехода в высокопроводящее состояния осуществлялось путем кратковременного облучения поверхности полимерной пленки положительными ионами.

В третьей главе представлены результаты экспериментального исследования надмолекулярной структуры пленок ПДФ методами атомно-силовой микроскопии.

Морфология поверхности полимерных пленок ПДФ исследована с помощью методики АСМ в контактной моде. В качестве подложек были использованы полированные кремниевые пластины, с максимальной локальной шероховатостью $R_a \sim 1$ нм, и поверхность нержавеющей стали – $R_a \sim 20$ нм. Установлено, что на

морфологию поверхности влияет топография подложки. При толщинах менее 200 нм поверхность полимерной пленки хорошо воспроизводит поверхность подложки (Рис.1а), повторяет все ее видимые дефекты, что свидетельствует об однородности по толщине полученных образцов и высоких пленкообразующих свойствах ПДФ. При увеличении толщины пленки отдельные неровности подложки постепенно выравниваются, заполняются полимерным материалом (Рис.1б). Установлена уникальная возможность создания сплошных и однородных полимерных пленок методом центрифугирования вплоть до толщины ~ 5 нм, что соответствует 2-3 мономолекулярным слоям.

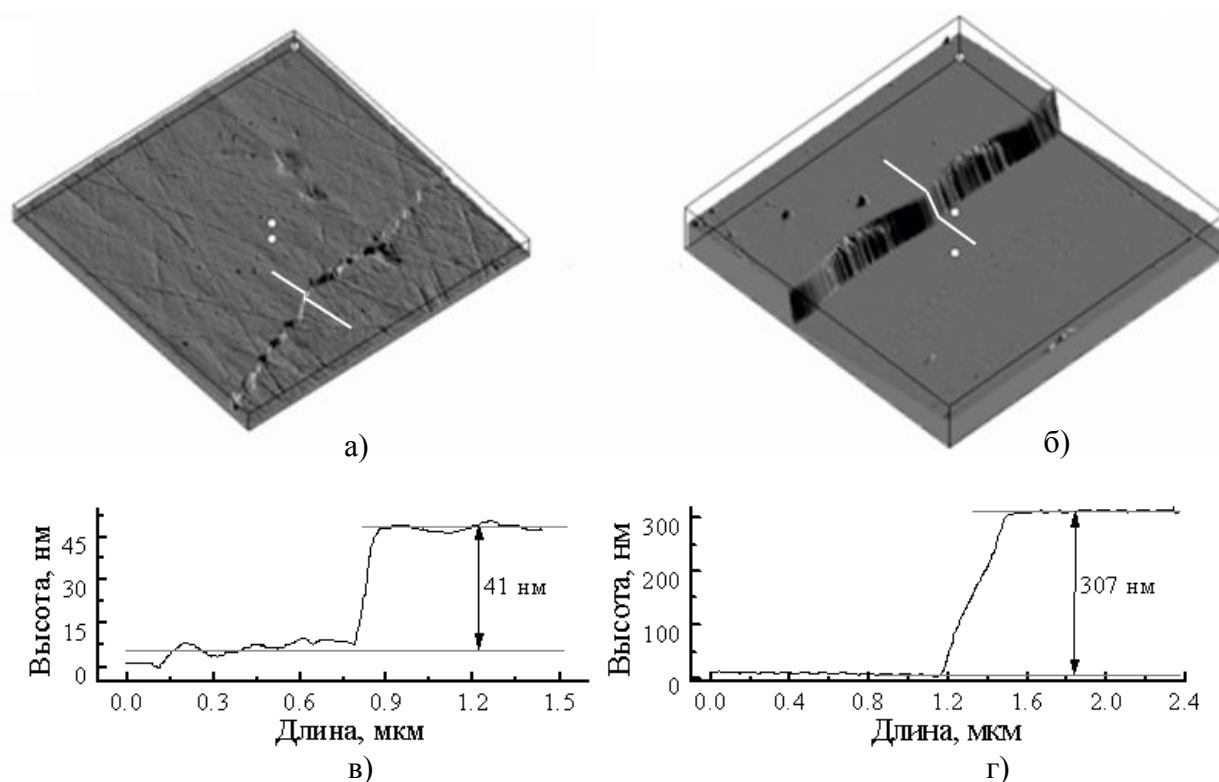


Рис.1. Трехмерное АСМ-изображение поверхности полимерной пленки: а) на нержавеющей стали с шероховатостью поверхности $R_a = 20$ нм (размер участка поверхности $10,81 \times 10,81 \times 0,23$ мкм); б) на полированном кремнии $R_a = 0,2$ нм (размер участка поверхности $8,76 \times 8,76 \times 0,41$ мкм); в, г) соответствующие им профили поверхности вдоль измерительной линии.

Полимерные пленки, отлитые на воде методом Л-Б, характеризовались локальной шероховатостью порядка 350 пм, максимальный перепад высот составлял 2 нм при толщине пленки 500 нм, что сравнимо по порядку величины с шероховатостью полированного кремния. При этом на поверхности обнаружено проявление контуров структур объема полимерной пленки.

С целью выявления надмолекулярной структуры в объеме субмикронных пленок ПДФ использовались два метода - метод скола с помощью металлического

микрорезака и селективное химическое травление в парах концентрированной серной кислоты. На рис. 2 представлены типичные АСМ-изображения скола полимерной пленки и поверхности травления. Было обнаружено, что при гладкой и ровной поверхности пленок, объем структурирован. Надмолекулярные образования представляют собой эллипсоиды.

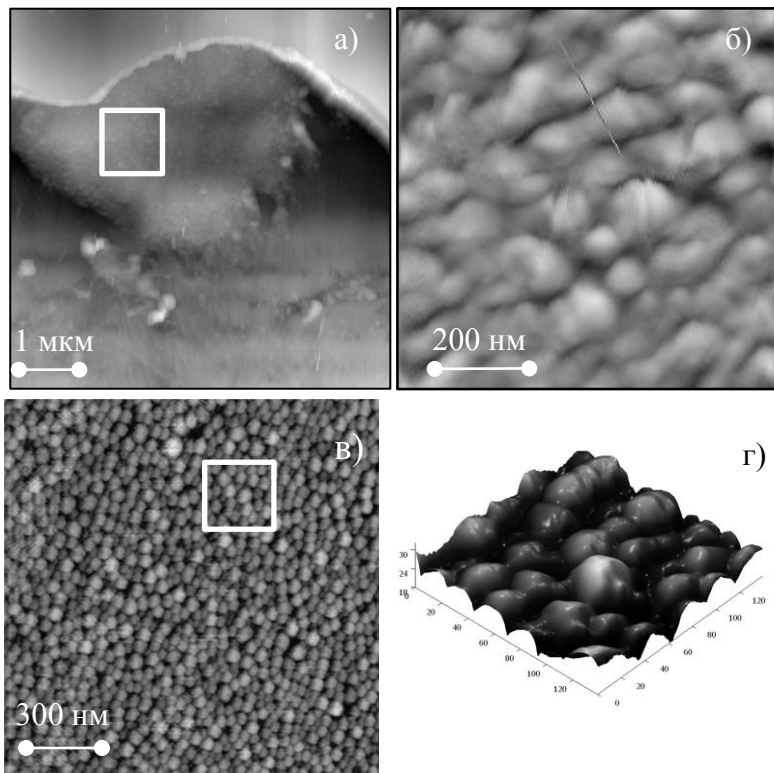


Рис.2. Внутренне строение полимерной пленки толщиной 350 нм: а,б) АСМ изображение скола полимерной пленки и его увеличенное изображение зеренной структуры; в,г) АСМ-изображение поверхности после селективного травления в парах концентрированной серной кислоты: морфология поверхности и увеличенное трехмерное изображение участка поверхности.

Проведен статистический анализ изображений наблюдаемых структур. В качестве параметра для анализа был выбран их эффективный диаметр, определяемый как линейный размер объекта, усредненный по 20 измерениям при последовательном повороте на угол 10° . На рис.3 представлены результаты гранулометрического анализа размеров надмолекулярных структур. Установлено, что средние размеры зерен при механическом сколе составляют 50-100 нм, при химическом травлении в парах кислоты указанный интервал составляет 30-80 нм.

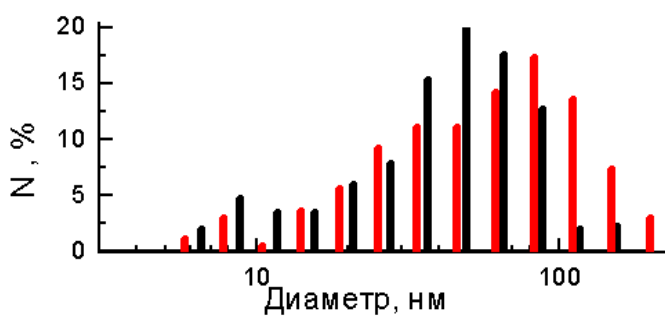


Рис.3. Результаты гранулометрического анализа объектов (дифференциальная кривая распределения частиц): выявленных методом:
 ● скола;
 ● химическим травлением поверхности полимерной пленки.

Картины поверхности разрыва, аналогичные рис.2а, свидетельствуют о том, что происходит хрупкое разрушение материала по межзеренным границам. Такая ситуация для полимерного материала может быть реализована, если надрыв пленки

был произведен при температуре, значительно ниже температуры стеклования, что соответствует условиям проведенного эксперимента. Смещение максимума распределения размеров зерен при химическом травлении связано с процессами подрастворения границ зерен.

Установлено, что нагревание образцов на воздухе до температур 350°C и последующее охлаждение не влияет на шероховатость поверхности и не изменяет толщины полимерных пленок, зеренная структура и электрофизические характеристики сохраняются. При температурах выше 450°C начинается разрушение агрегатов макромолекул начиная с межзеренных границ к центру-«ядру» супрамолекулярных образований.

Проведены исследования структуры полимерных пленок методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН), который позволил получить информацию о неоднородностях нанометрового масштаба в относительно большом объеме образца (стопка из более 1000 пленок микронной толщины). Установлено, что надмолекулярная структура имеет два характерных размера, порядка 28 нм, и 110 нм.

Показано, что существует хорошая корреляция между характерными размерами структурных элементов полимерной пленки, полученными разными независимыми методами. В частности, структурный элемент субмикронной полимерной пленки представляет собой эллипсоид (сфероид), большая ось которого имеет размер 100-110 нм (совпадение данных МУРН и АСМ), а малая ось имеет размер 28 нм, (данные МУРН, которым не противоречат данные АСМ).

Исследования надмолекулярной структуры полимерных пленок от толщины показали наличие граничной толщины, разделяющей две области разного надмолекулярного упорядочения. На рис.4а представлена зависимость толщины пленок от концентрации раствора полимера. Видно, что представленная зависимость может быть аппроксимирована двумя линейными участками с разными углами наклона. Пересечение прямых происходит при концентрациях раствора 1,5-1,6 %.

Известно, что в области разбавленных растворов массоперенос осуществляется за счет трансляционного переноса всей макромолекулы как целого, а в области умеренно-концентрированных растворов - за счет рептационных движений сегментов макромолекулы. Вследствие этого переход от одного рода раствора к другой сопровождается изменением вида концентрационной зависимости вязкости раствора.

Для проверки этого предположения был проведен эксперимент по измерению вязкости методом истечения жидкости в диапазоне концентраций 0,3-2 %, в которой наблюдается особенность на концентрационной зависимости.

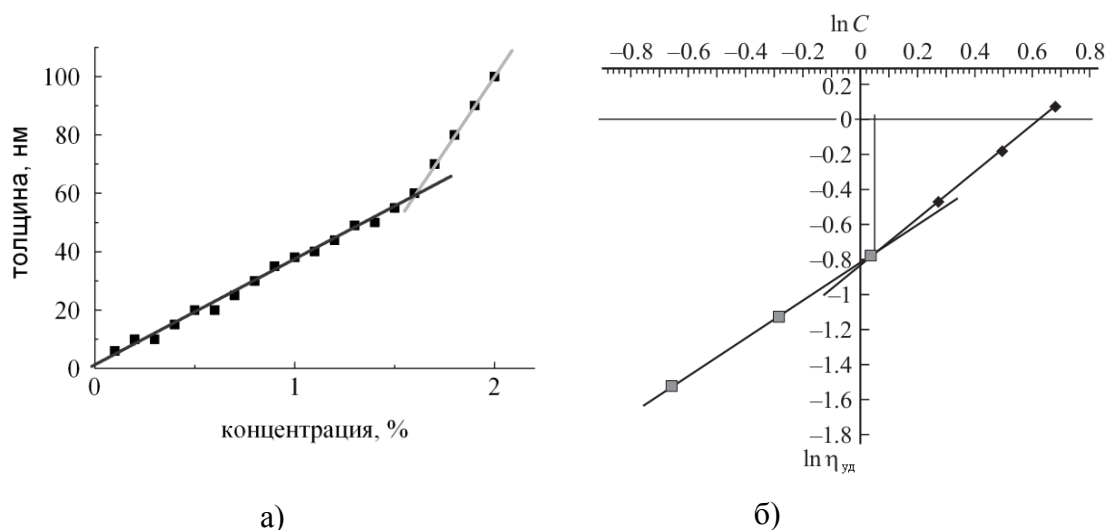


Рис.4. Графики зависимости: а) толщины полимерной пленки от концентрации раствора; б) концентрации от удельной вязкости раствора ПДФ.

На рис.4б представлен график концентрационной зависимости удельной вязкости раствора ПДФ в циклогексаноне. На графике видны два линейных участка с разным наклоном, которые пересекаются в точке, для которой концентрация раствора $C^*=1,05$ г/дл или 1,05 %. Точка пересечения двух прямых на графике соответствует области перехода раствора от разбавленного к полуразбавленному. Эти данные хорошо коррелируют, с учетом особенностей метода, с изменением наклона кривой аппроксимирующей зависимость толщины полимерных пленок от концентрации раствора.

Оценка размеров зерен показала, что объем наиболее типичных структурных элементов внутри пленки составляет от 100 до 500 средних объемов макромолекул. Это позволяет предположить, что зерна внутри пленки представляют собой агрегаты макромолекул полимера. При концентрациях же менее 1.5% полимерный раствор становится таким разбавленным, что ассоциации макромолекул в агрегаты не происходит. Молекулы сохраняются в виде глобул.

На основе структурных исследований и вискозиметрии предложен механизм процесса формирования надмолекулярной структуры субмикронных полимерных пленок. При центрифугировании раствора ассоциаты макромолекул, существующие в растворе, не разрушаются за время формирования твердой пленки образца и сохраняются в ней. По-видимому, разрыв пленки происходит предпочтительно по границам агрегатов в результате нарушения межмолекулярных, а не внутримолекулярных связей.

В тонких пленках полимеров класса полиариленфталидов до сих пор было известно о наличии определенной граничной толщины, выше которой пленки являются диэлектриками с близкими к объемным свойствами. Ниже этой границы в полимерных пленках можно реализовать высокую металлоподобную проводимость

различными способами. Граница эта для разных полимеров коррелирует с глубиной проникновения поверхностного заряда в полимерный материал и составляет 0,8 – 3 мкм. Из результатов настоящего исследования следует, что должна существовать еще одна меньшая по толщине граница, ниже которой электронные и другие свойства полимерных пленок также должны претерпевать изменение. До сих пор подобного анализа экспериментальных результатов сделано не было, так как все предыдущие электрофизические исследования пленок ПДФ проводились при толщинах больше 0.2 мкм.

В четвертой главе представлены результаты исследования поляризации поверхностного слоя полимерных пленок методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика.

Проведенные исследования позволили обнаружить спонтанную поляризацию субмикронных пленок ПДФ.

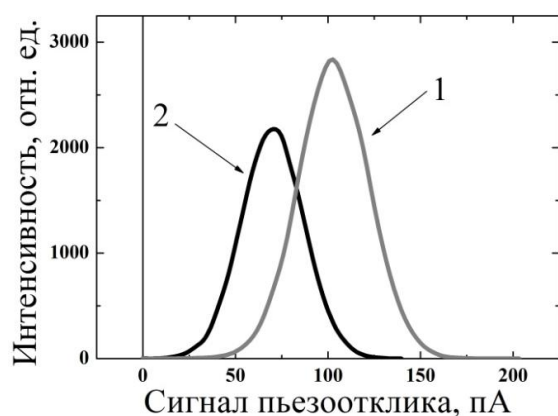


Рис.5. Гистограммы распределения сигнала пьезоэлектрического отклика для пленок толщиной 50 нм (кривая 1) и 900 нм (кривая 2).

ориентирующего действия поверхности на боковые группы макромолекул, т.е. дипольного поверхностного упорядочения. Наличие существенной поверхностной поляризации может влиять на свойства потенциальных барьеров границ раздела с участием полимерных пленок, в том числе и при формировании области двумерного электронного газа на границе раздела полимер/полимер по модели поляризационной катастрофы.

Анализ полученных данных позволил установить, что вектор поверхностной поляризации в субмикронных пленках ПДФ направлен внутрь пленки. С увеличением толщины полимерной пленки происходит уменьшение величины спонтанной поляризации. Уменьшение толщины образцов приводит к увеличению роли поверхности относительно объема полимерной пленки. Это отражается на величине сигнала остаточного пьезоотклика после предварительной поляризации полимерной пленки (Рис. 6).

На рис.5 представлены гистограммы распределения сигнала пьезоотклика, которые позволяют определить направление спонтанной поляризации в исследуемых образцах.

Спонтанная поляризация полимерных пленок, по-видимому, является следствием двух факторов: относительно большого дипольного момента бокового фталидного фрагмента молекул и

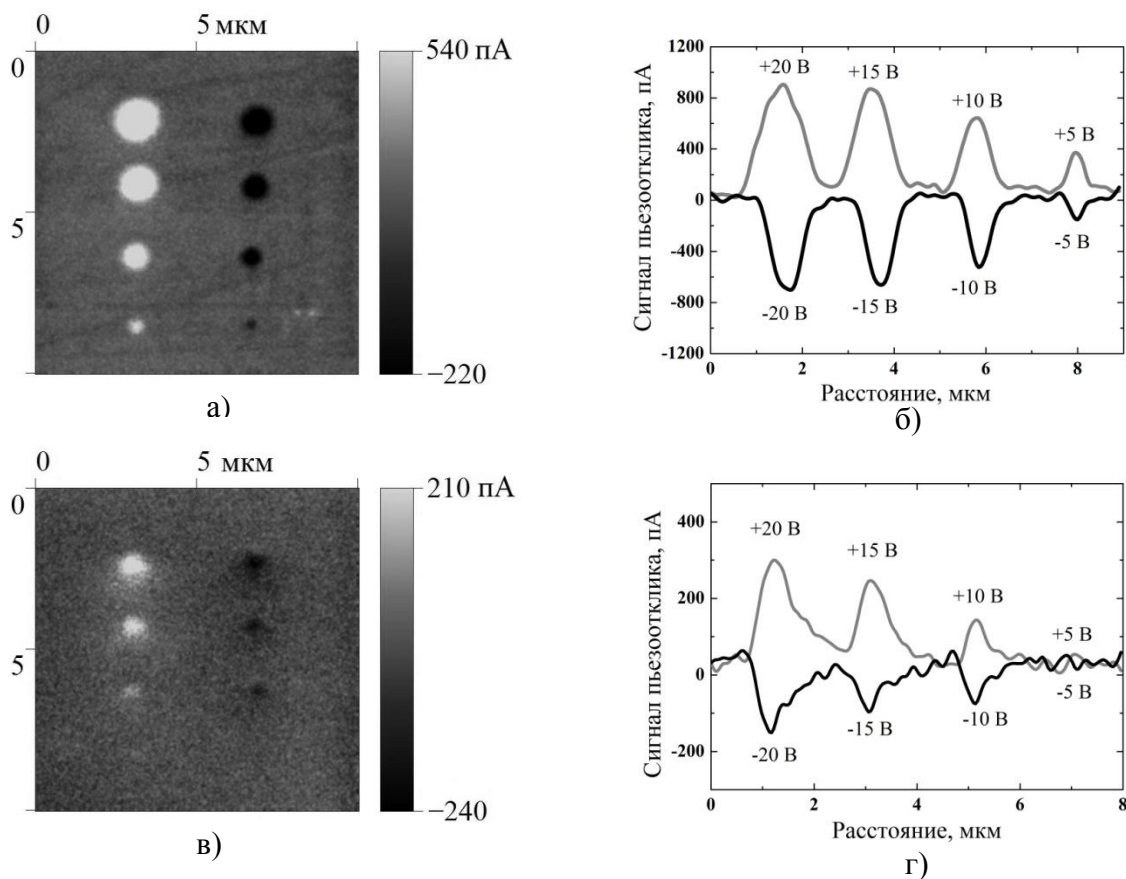


Рис.6. Сигнал пьезоэлектрического отклика после локальной поверхностной поляризации пленок толщиной 50 нм (а) и 900 нм (в) и соответствующие профили сечения (б,г), проведенные через поляризованные области.

При поляризации положительными импульсами напряжения латеральный размер индуцированного домена и его остаточный пьезосигнал больше, чем для создаваемого домена при отрицательном напряжении. Со временем поляризация убывает по экспоненциальному эмпирическому закону $y = y_0 + C \cdot \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right)$.

Определено характерное время релаксации при поляризации постоянным положительным и отрицательным напряжением, которое составило 10,3 минуты и 7,6 минут соответственно.

Проведенные исследования позволили установить возможность переключения поляризации в наноразмерной области. Рис. 7 демонстрирует процесс локального переключения поляризации под действием электрического поля. Сначала полностью поляризовался участок поверхности пленки размером $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ напряжением +20 В с помощью кантилевера, затем на часть поляризованного участка меньшей площади воздействовали напряжением обратной полярности -20 В. Получившаяся структура «box-in-box» исследовалась методом СМПО. Сигнал остаточного пьезоотклика и его профиль представлены на рис. 7 а,б. Полученные результаты хорошо объясняются

влиянием внешнего электрического поля на ориентацию в дипольных групп в поверхностном слое полимерной пленки. Относительно малые времена релаксации поляризации также, по-видимому, объясняются восстановлением равновесной ориентации дипольных групп молекул.

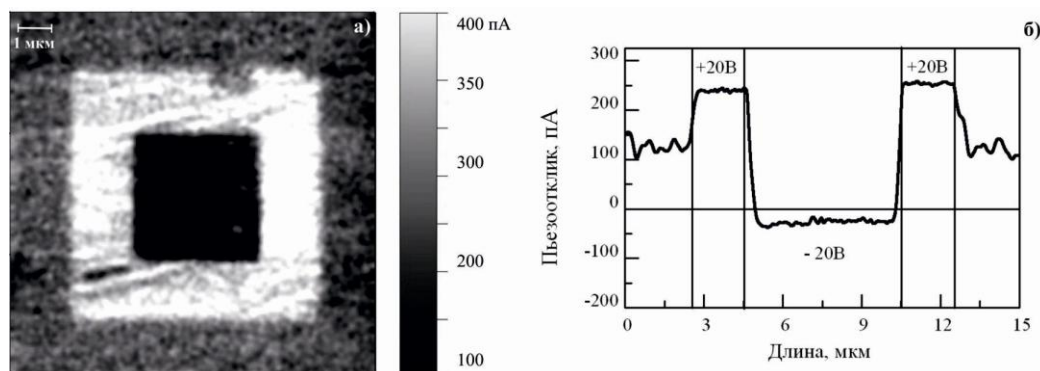


Рис.7. СМПО-изображение сигнала остаточного пьезоотклика после поляризации постоянным напряжением ± 20 В (а) и его профиль (б).

В пятой главе представлены результаты исследования условий формирования локальных электропроводящих областей тонких полимерных пленок и их электрофизических свойств.

Для создания проводящего состояния на локальном участке полимерной пленки в качестве верхнего электрода использовалось медное острие, изготовленное по технологии зондовой микроскопии. Полимерная пленка отливалась методом центрифугирования на металлической подложке. В исходном состоянии образец находился в диэлектрическом состоянии.

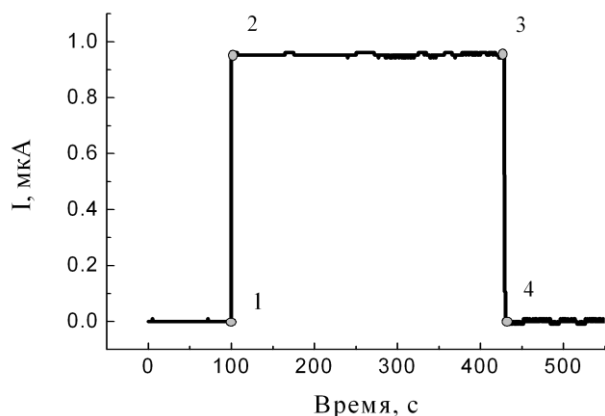


Рис.8. Токовая осциллограмма процесса переключения микроразрядом субмикронной пленки ПДФ при постоянном приложенном напряжении в цепи 1 В (Толщина образца 210 нм, балластное сопротивление 1.1МОм). 1-2 участок перехода в высокопроводящее состояние, соответствует моменту создания микроразряда, 3-4 момент перехода в диэлектрическое состояние – релаксация.

Переключение локальной проводимости пленочного образца индуцировалось с помощью микроразряда в вакууме. На рис. 8 представлена типичная зависимость тока, протекающего через образец, от времени. Переход из высокоомного в высокопроводящее состояние (1-2) соответствует моменту протекания одиночного микроразряда в вакууме. Образец после микроразряда находится в

высокопроводящем состоянии определенный промежуток времени, после чего регистрируется обратный переход (3-4) в высокоомное состояние. В результате проведенных исследований было установлено, что электронное переключения пленки в проводящее состояние происходит в поле заряженных ионов, возникающих при микроразряде и адсорбированных на поверхности пленки. Были проведены оценки плотности этих зарядов и установлена величина минимального заряда необходимого для переключения проводимости пленки. Ограничений по количеству прямых и обратных переключений установлено не было.

После электрофизического эксперимента проводился контроль морфологии полимерных пленок в области воздействия зонда. Картографирование таких участков позволяло выявить некоторые следы механического воздействия зонда с поверхностью пленки. При исследовании этих участков методом АСМ с проводящим зондом токовых участков не обнаружено. Последнее может указывать на восстановление локального исходного высокоомного состояния при разрыве проводящего канала после отрыва зондового электрода. По размерам ямок оценена площадь контакта и, с учетом толщины полимерной пленки, определено удельное сопротивление канала проводимости равное $\rho_{\text{канала}} = 0.02 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$.

Установлено, что с увеличением толщины полимерной пленки время жизни проводящего канала увеличивается от нескольких минут для пленок толщиной порядка 100 нм, до нескольких часов для пленок более 1 мкм.

Анализ экспериментальных данных указывает на то, что на месте точечного контакта электрода с поверхностью полимерной пленки при дополнительном внешнем воздействии возникает наноразмерная проводящая нить, соединяющая его с нижним плоским электродом.

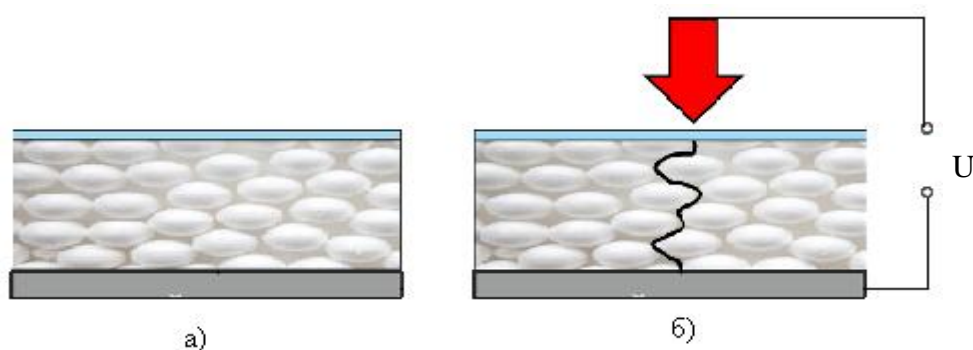


Рис.9. Модель формирования проводящего канала: а) исходное диэлектрическое состояние; б) путь протекания тока.

Обобщая результаты исследований надмолекулярной структуры полимерных пленок, локального эффекта переключения и сопоставляя их с известными данными по эффектам переключения и квантово-химического моделирования структуры полимерных молекул ПДФ выдвинуто предположение, что протекание тока (формирова-

ние проводящей нити) происходит по поверхности межзеренных границ, сформированных фталидными боковыми фрагментами макромолекул (рис. 9).

Данная модель позволяет объяснить увеличение времени жизни проводящего канала и релаксационный характер возврата в исходное диэлектрическое состояние субмикронных пленок полидифениленфталида.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1) Установлено, что в объеме субмикронных пленок полидифениленфталида существует два вида надмолекулярного упорядочения. Первый представляет собой агрегаты макромолекул в форме эллипсоидов с характерными диаметрами около 28 и 100 нм при толщинах пленок до 100 нм. При меньших толщинах предполагается глобулярная форма организации. Доказано, что надмолекулярная структура пленок формируется на стадии раствора полимера и обусловлена его реологическими свойствами.

2) В тонких пленках полидифениленфталида формируется слой поверхностной поляризации вследствие упорядочения боковых фталидных групп, обладающих большим дипольным моментом, на поверхности пленки. Уменьшение толщины полимерной пленки до нескольких десятков нанометров приводит к значительному увеличению степени поляризации поверхности, в том числе, за счет уменьшения влияния деполяризующего поля объема пленки.

3) Установлена и исследована возможность реализации электронного переключения проводимости полимерной пленки путем воздействия на нее дополнительного поля адсорбированных на поверхности ионов, возникающих вследствие электрического разряда в вакууме.

4) Впервые исследована возможность создания одиночных наноразмерных проводящих каналов в субмикронных полимерных пленках и исследованы их основные электрофизические свойства. Установлено, что удельное сопротивление такого канала достигает величины ~ 0.02 мкОм \cdot м., что сопоставимо с сопротивлением меди.

5) Анализ электрофизических свойств и надмолекулярной структуры субмикронных пленок полидифениленфталида показал, что наиболее вероятными путями протекания тока могут быть межзеренные границы агрегатов, с ориентированными на них боковыми фталидными фрагментами.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Корнилов, В.М. Надмолекулярная структура тонких пленок электроактивного полимера/ В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов, Д.Д. Карамов, И.Р. Набиуллин, Ю.В. Кульвеллис // ФТТ. – 2016. – Т.58. – В.5. – С. 1030-1035.
2. Гадиев, Р.М. Влияние толщины нанометровой пленки на свойства ДЭГ вдоль интерфейса полимер/полимер / Р.М. Гадиев, А.Н. Лачинов, Д.Д. Карамов, Д.А. Киселев, В.М. Корнилов // ЖЭТФ. – 2016. – Т.149. – В.6. –С.1237-1241.
3. Карамов, Д.Д. Атомно-силовая микроскопия субмикронных пленок электроактивного полимера / Д.Д. Карамов, В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов, В.А. Крайкин, И.А. Ионова // ЖТФ. – 2016. – Т.86. –В.7. –С.124-129.
4. Гороховатский, Ю.А. Влияние толщины пленки электроактивного полимера на его электрофизические характеристики / Д.Д. Карамов, Ю.А. Гороховатский, Ю.Ж. Мусралиева, А.Ф. Пономарев // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2013. – № 157. – С. 60-69.
5. Карамов, Д.Д. Применение методики сканирующей силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика для исследования плёнок полидифениленфталида / Д.Д. Карамов, В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов, Д.А. Киселёв // Вестник Челябинского государственного университета. – 2015. – № 22 (377). – С.9-14.
6. Карамов, Д.Д. Исследование структуры перспективных полимерных материалов методами малоуглового рассеяния нейтронов и атомно-силовой микроскопии / Д.Д. Карамов, В.М. Корнилов, Ю.В. Кульвеллис, И.Р. Набиуллин, В.А. Крайкин, И.А. Ионова // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2016. – № 1. – С.13-23.

Статьи в сборниках трудов и тезисов конференций:

1. Карамов, Д.Д. Исследование электрически активных дефектов в пленках полидифениленфталида (ПДФ) методами термоактивационной спектроскопии / Д.Д. Карамов, Ю.А. Гороховатский, Ю.Ж. Мусралиева // Ученые записки СПб филиала РТА – 2012. – №4 (44). – С.202-212.
2. Корнилов, В.М. Атомно-силовая микроскопия перспективных полимерных материалов / В.М. Корнилов, Д.Д. Карамов, А.Н. Лачинов, А.Ф. Галиев // Нанотехнологии. – 2013. – №4 (25). – С. 2-8.
3. Корнилов, В.М. Исследование полимерных пленок после термической обработки методом атомно-силовой микроскопии / В.М. Корнилов, Д.Д. Карамов, А.Р.Халитова // Ученые записки: сб.научн. статей. Вып. 16.- Уфа: Изд-во БГПУ, 2015. С.31-36.

4. Корнилов, В.М. Пленкообразующие свойства полидифениленфталида / В.М. Корнилов, Д.Д. Карамов, А.Н. Лачинов // Ученые записки: сб.научн. статей. Вып. 16.- Уфа: Изд-во БГПУ, 2015. С.79-83.
5. Карамов, Д.Д. Исследование поверхности тонких пленок полимера в зависимости от природы подложки / Д.Д. Карамов, А.Ф. Пономарев, В.М. Корнилов // Наука в школе и вузе: Материалы научной конференции аспирантов и студентов. / Под общ. ред. Ш.Г. Зиятдинова. – Бирск: Бирск. гос. соц.-пед. акад., 2010 – Часть I. – С. 49-50.
6. Карамов, Д.Д. Исследование структуры тонких пленок методами зондовой микроскопии / Д.Д. Карамов, П.П. Чернов // Наука в школе и вузе: Материалы научной конференции аспирантов и студентов. / Под общ. ред. А.Ф.Пономарева. – Бирск: Бирск. гос. соц.-пед. акад., 2011 – Часть I. – С. 50-52.
7. Карамов, Д.Д. Квазиодномерные проводящие структуры в полимерных пленках / Д.Д. Карамов, В.М. Корнилов // Обратные задачи химии. Сборник статей VI Всероссийской научно-практической конференции./Отв. Ред. С.М.Усманов. – Бирск: Бирск. гос. соц.-пед. акад., 2011г.– С. 175-179.
8. Карамов, Д.Д. Изучение тонких пленок полидифениленфталида методом пьезоэлектрической силовой микроскопии. // Наука в школе и вузе: материалы научной конференции аспирантов и студентов. – Бирск 2012. – Часть I. С. 68
9. Карамов, Д.Д. Изучение поляризации тонких пленок полидифениленфталида / Д.Д. Карамов, В.М. Корнилов // Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники: тезисы Всероссийской молодежной конференции. – Уфа: РИЦ БашГУ, – 2012. – С.109.
10. Карамов Д.Д., Корнилов В.М. Изучение тонких пленок полидифениленфталида методом атомно-силовой микроскопии//Наука в школе и вузе: материалы республиканской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов.– Бирск. – 2013. – Часть I. – С. 96-98.
11. Карамов, Д.Д. Атомно-силовая и пьезоэлектрическая силовая микроскопия субмикронных пленок полидифениленфталида / Д.Д. Карамов, В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов // Тезисы докладов XI Российской конференции по физике полупроводников. – СПб.: Физико-технический институт им.А.Ф. Иоффе, – 2013. – С.394.
12. Карамов, Д.Д. Атомно-силовая микроскопия субмикронных пленок полидифениленфталида / Д.Д. Карамов, В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов, А.Ф. Галиев // Тезисы докладов XVIII Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-2013). – г. Черноголовка. – 2013. – С.103.

13. Корнилов, В.М. Исследование полимерных пленок после термической обработки методом атомно-силовой микроскопии / В.М. Корнилов, Д.Д. Карамов, А.Р.Халитова // Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники: Тезисы докладов II Всероссийской научной молодежной конференции / отв. ред. Екомасов Е.Г. – Уфа:РИЦ БашГУ, – 2014. – С. 164.
14. Карамов, Д.Д. Сегнетоэлектрические свойства субмикронных полимерных пленок полидифениленфталида / Д.Д. Карамов, В.М. Корнилов, Д.А. Киселев // Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники: Тезисы докладов II Всероссийской научной молодежной конференции / отв. ред. Екомасов Е.Г. – Уфа:РИЦ БашГУ, – 2014. – С. 97.
15. Карамов, Д.Д. Атомно-силовая микроскопия перспективных полимерных материалов / Д.Д. Карамов, В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов // Тезисы докладов XIX Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-2015). – г. Черноголовка. – 2015. – С. 144.
16. Корнилов, В.М. Атомно-силовая микроскопия перспективных полимерных материалов / Корнилов В.М., Карамов Д.Д., Габидуллина Г.Ш. и др.// Сборник тезисов VIII Международной школы - конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Фундаментальная математика и её приложения в естествознании», – г. Уфа, – с. 56.
17. Карамов Д.Д., Корнилов В.М., Лачинов А.Н. Методика сканирующей силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика при исследовании сегнетоэлектрических свойств плёнок полидифениленфталида // Тезисы докладов Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», посвящённой 80-летию члена-корреспондента РАН И. К. Камилова. Ред. коллегия: В.Д. Бучельников, Е.Г. Екомасов, Е.А. Беленков, В.Е. Фёдоров; отв. за выпуск М. А. Загребин. Челябинск, 2015. С. 42.
18. Карамов Д.Д., Киселев Д.А., Корнилов В.М., Лачинов А.Н. Пьезоэлектрические свойства поверхностных слоев субмикронных пленок полидифениленфталида // Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники сборник тезисов докладов III Всероссийской научной молодежной конференции. Бахтизин Р.З. - ответственный редактор. Уфа, 2015. С. 146.
19. Карамов Д.Д., Киселев Д.А., Корнилов В.М., Лачинов А.Н. Применение методики силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика поверхностных слоев тонких полимерных пленок // Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники сборник тезисов докладов III Всероссийской научной молодежной конференции. Бахтизин Р.З. - ответственный редактор. Уфа, 2015. С. 147.

Подписано в печать . .16 г. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать ризографическая. Тираж 100 экз. Заказ 097.
Гарнитура «TimesNewRoman». Отпечатано в типографии