

14,13

## Надмолекулярная структура тонких пленок электроактивного полимера

© В.М. Корнилов<sup>1</sup>, А.Н. Лачинов<sup>1,2</sup>, Д.Д. Карамов<sup>1,2</sup>, И.Р. Набиуллин<sup>1</sup>, Ю.В. Кульвелис<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, Уфа, Россия

<sup>2</sup> Уфимский научный центр РАН, Уфа, Россия

<sup>3</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ „Курчатовский институт“, Гатчина, Россия

E-mail: karamov\_danfis@bk.ru

(Поступила в Редакцию 6 октября 2015 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования надмолекулярной структуры пленок полидифениленфталаида — полимера, в тонких слоях которого наблюдаются эффекты резистивного переключения. Исследования проводились методом малоуглового нейтронного рассеяния в сочетании с методами атомно-силовой микроскопии (АСМ). Установлено, что полимерные пленки обладают внутренней структурой, причем структурные элементы имеют форму сфероидов. Размеры структурных элементов, полученные из данных по рассеянию нейтронов и из анализа АСМ-изображений, хорошо коррелируют между собой. Предложена модель формирования полимерных слоев. Наблюдаемые структурные элементы в полимерных пленках возникают как следствие ассоциирования макромолекул в исходном растворе полимера.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России № 744, при поддержке грантов РФФИ в рамках научных проектов № 14-02-01224-а, 14-02-97009 и 14-23-01015-офи\_м.

### 1. Введение

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]). Авторы обзоров подчеркивают, что исследования явлений переключения находятся в настоящее время в стадии быстрого роста, и общепризнано, что элементы памяти на основе полимерных материалов могут быть альтернативой или использоваться в качестве дополнительной технологии наряду с традиционными технологиями памяти при общей тенденции миниатюризации элементной базы. В то же время отмечается, что теория резистивного переключения разработана еще явно недостаточно, что сильно затрудняет практическое использование эффекта.

Таким образом, сложилась ситуация, когда эффект, интенсивно исследующийся и патентующийся уже более 60 лет, не имеет общепринятой физической модели, хотя проявления эффекта обладают универсальным характером для разных объектов. Резистивное переключение обычно исследуется в экспериментальной конфигурации металл–диэлектрик–металл при общей тенденции перехода от микро- к наноразмерам. Главной проблемой

здесь представляется создание тонкого бездефектного и воспроизводимого диэлектрического слоя на разных подложках. В то же время известно, что окисные пленки хорошо формируются только на соответствующих металлах или полупроводниках, а более сложные соединения требуют соответствующего технологического оборудования, которое в настоящее время еще не гарантирует высокой воспроизводимости образцов.

Интересным подходом к решению данной проблемы представляется использование в качестве диэлектрического слоя полимерной пленки. Требуется, чтобы полимер покрывал поверхность по возможности тонким слоем, имел достаточную механическую прочность и термостойкость. Оказалось, что таким условиям удовлетворяют полимеры из класса полигетероариленов. 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 на поверхности раздела металл–полимер, магнитным полем [3].

Очевидна перспективность использования в электронике таких тонкопленочных элементов, электропроводящим состоянием которых можно управлять с помощью небольшого внешнего воздействия. При этом вопрос о механизме резистивного переключения в диэлектрических (полимерных) пленках напрямую связан с качеством и внутренней структурой пленки. Такой подход является частью более общей задачи установления закономерности состав–структура–свойства при исследовании электрофизических свойств тонких полимерных пленок.

Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов является одним из наиболее эффективных методов изучения надатомной структуры вещества. Метод заключается в измерении и анализе кривых сечения рассеяния  $d\Sigma/d\Omega$  в зависимости от переданного импульса  $q$ . Основные формулы, связывающие сечение рассеяния со структурой объекта, определяются рассеивающей способностью неоднородностей, их формой и контрастом по отношению к основной матрице. Важной особенностью метода является возможность анализа внутреннего строения разупорядоченных систем, что позволяет эффективно использовать его в физико-химии дисперсного состояния, молекулярной биофизике и физике полимеров для получения прямой структурной информации о неоднородностях нанометрового масштаба.

Полимерные материалы как объект исследования методом малоуглового рассеяния обладают рядом специфических особенностей. Макромолекулы в растворе представляют собой рыхлые статистические клубки, которые могут объединяться в ассоциаты. Формирование полимерного слоя в конденсированной фазе и его структура так или иначе обусловлены технологическими процессами, использованными при изготовлении слоя. Кроме того, многие полимерные образцы полидисперсны: они состоят из макромолекул с различной молекулярной массой.

Интерпретация данных малоуглового рассеяния часто требует дополнительной информации о строении объекта, полученной независимыми методами. В качестве такого дополнительного инструмента для изучения субмикронных пленок целесообразно выбрать методики атомно-силовой микроскопии (АСМ). Использование методов АСМ позволяет охарактеризовать полимерный слой с точки зрения пленкообразования, однородности, шероховатости, возможной деградаци при механическом, термическом и химическом воздействии, достаточно быстро набирать необходимую статистику, определять метрологические параметры объектов благодаря математической обработке изображений.

## 2. Объект и методика исследования

В качестве объекта исследований был выбран полимер из класса полигетероариленов — полидифениленфталид (ПДФ). ПДФ имеет молекулярный вес  $(50-100) \cdot 10^3$  в зависимости от условий синтеза. Полимер термостойкий (температура размягчения  $\sim 440^\circ\text{C}$ , температура начала разложения  $\sim 460^\circ\text{C}$ ). Он растворим в традиционных органических растворителях: хлороформе, метилendisхлориде, циклогексаноне и т. д., что позволяет проводить его эффективную очистку от примесей [4]. В обычном состоянии ПДФ является диэлектриком и характеризуется следующими параметрами: ширина запрещенной зоны  $\sim 4.3\text{eV}$ , электронное сродство  $\sim 2\text{eV}$ , первый потенциал ионизации  $\sim 6.2\text{eV}$  [5]. Выбор объекта обусловлен тем, что известно много работ, посвященных изучению эффектов переключения проводимости

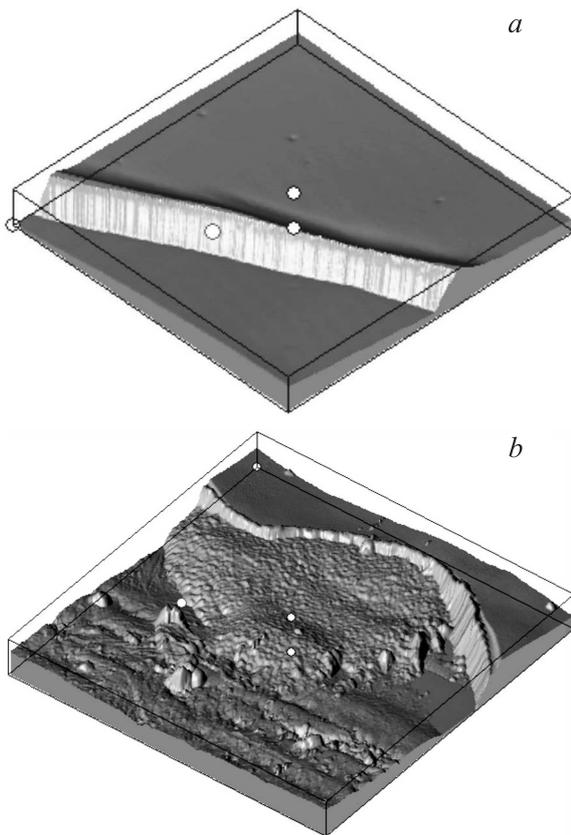
из диэлектрического состояния в высокопроводящее, индуцированных различными физическими полями и воздействиями [3]. Необходимо также учесть тот факт, что описанные в литературе эффекты переключения реализуются в субмикронных полимерных пленках. В то же время для получения достоверной информации методами малоуглового рассеяния необходим большой массив рассеивающих центров, и одного полимерного слоя будет недостаточно.

Для исследования методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) был изготовлен образец в виде стопки из 1000 тонких пленок ПДФ общей толщиной порядка 1 мм. Образец изготавливался следующим образом. Капля 4% раствора полимера в циклогексаноне помещалась на поверхность дистиллированной воды. В результате быстрого растекания формировалась пленка полимера толщиной порядка  $1\mu\text{m}$ . Далее пленка извлекалась из воды при помощи металлической рамки, высушивалась на воздухе в течение  $\sim 15\text{min}$  и переносилась на подложку. После нанесения десяти-пятнадцати пленок стопка прессовалась и отжигалась при  $150^\circ\text{C}$ , далее процедура повторялась. После достижения общей толщины стопки  $100\mu\text{m}$  ее края обрезались и спаивались.

Для исследования методом АСМ изготавливались также полимерные пленки на полированных подложках из нержавеющей стали. Толщина пленок задавалась концентрацией полимера в растворителе — циклогексаноне. В эксперименте использовались растворы полимера концентрацией от 0.1 до 10 wt.%, что позволило получать полимерные пленки толщиной от 4–5 nm до  $1.3\mu\text{m}$ , формируемые центробежным способом (spin-coating). Образцы выдерживались на воздухе при комнатной температуре в течение 45 min. Окончательная сушка производилась при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение 30 min.

Исследования методом атомно-силовой микроскопии проводились на сканирующем мультимикроскопе СММ-2000Т. 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.

В результате анализа большого числа АСМ-изображений было установлено, что поверхности изготовленных полимерных образцов однородные, гладкие, с шероховатостью, сравнимой с шероховатостью подложек, на которые они были нанесены. Для примера на рис. 1 представлены изображения полимерных пленок вблизи ступеньки, полученной описанным выше способом. Наличие такой ступеньки позволяет на одном и том же скане наблюдать поверхность пленки и соотносить ее с морфологией поверхности подложки. Изображение на рис. 1, *a* получено в ходе формирования стопки полимерных пленок (три слоя пленок, удалена часть верхнего слоя). Размер скана  $15 \times 15 \times 1.8\mu\text{m}$ , высота ступеньки, соответствующая толщине пленки, составляет 940 nm. На рис. 1, *b* представлено изображение ступеньки в



**Рис. 1.** Полимерная пленка, изготовленная методом растекания на поверхности воды (а) и методом spin-coating на поверхности нержавеющей стали (б). Представлены трехмерные изображения края ступеньки в полимерной пленке.

пленке, полученной методом центрифугирования на нержавеющей стали. Размер скана  $6.2 \times 6.2 \times 0.41 \mu\text{m}$ , высота ступеньки, соответствующая толщине пленки, составляет  $350 \text{ nm}$ . На этом скане наблюдается участок с расслоившейся пленкой, т.е. показана возможность визуализации внутреннего строения пленки.

### 3. Эксперимент

3.1. Малоугловое рассеяние нейтронов. Кривые МУРН измерялись на установке „Мембрана“ (ФГБУ ПИЯФ НИЦ КИ, Гатчина) в диапазоне переданных импульсов

$$q = \frac{4\pi \sin \theta/2}{\lambda} = 0.44 - 0.8 \text{ nm}^{-1},$$

где  $\theta$  — угол рассеяния,  $\lambda = 0.3 \text{ nm}$  — длина волны нейтронов (ширина линии  $\Delta\lambda/\lambda = 0.3$ ), и дифрактометре „Yellow Submarine“ (Нейтронный центр Будапешта, Венгрия) при  $q = 0.2 - 7 \text{ nm}^{-1}$ ,  $\lambda = 0.3 \text{ nm}$ ,  $\Delta\lambda/\lambda = 0.1$ .

Измерены зависимости интенсивности рассеяния от переданного импульса  $q$ . Интенсивности рассеяния приведены к абсолютным значениям сечения  $d\Sigma/d\Omega$

Параметры подгонки кривой малоуглового рассеяния нейтронов

$I_1, \text{ cm}^{-1}$	$R_{g1}, \text{ nm}$	$I_2, \text{ cm}^{-1}$	$R_{g2}, \text{ nm}$	$B, \text{ cm}^{-1}$
$3.8 \pm 0.5$	$11.0 \pm 0.3$	$83 \pm 6$	$43.6 \pm 1.8$	$0.5149 \pm 0.0016$

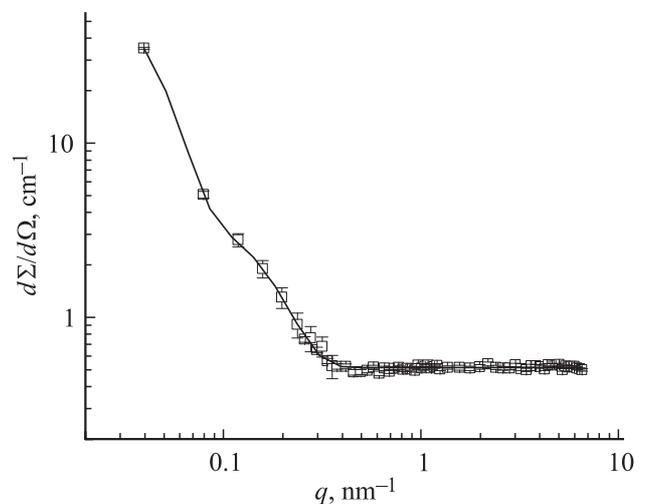
(в  $\text{cm}^{-1}$ ) с использованием  $1 \text{ mm H}_2\text{O}$  как стандарта известного сечения и нормировки на толщину образца.

Кривая рассеяния нейтронов на стопке из 1000 слоев приведена на рис. 2. При  $q > 0.4 \text{ nm}^{-1}$  сечение рассеяния выходит на постоянный уровень (в основном некогерентное рассеяние на атомах водорода в составе полимера). Это означает, что образцы являются относительно однородными на малых масштабах ниже  $2\pi/q \sim 15 \text{ nm}$ . Аппроксимация кривой рассеяния проводилась с помощью двухмодовой функции Гинье

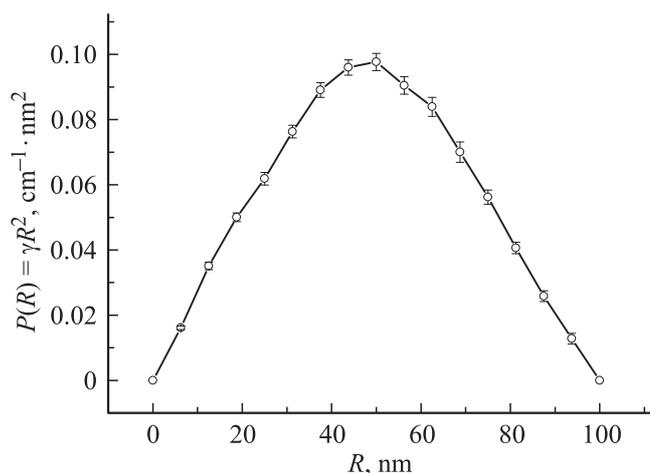
$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = I_1 e^{-(qR_{g1})^2/3} + I_2 e^{-(qR_{g2})^2/3} + B.$$

Первые два слагаемых описывают независимое рассеяние на неоднородностях плотности с радиусами инерции  $R_{g1}$  и  $R_{g2}$ . Величины  $I_i \sim (\Delta K_i)^2 \varphi_i V_i$  пропорциональны квадратам фактора контраста  $\Delta K_i$  между рассеивающими объектами и окружающей средой (которые могут быть разными для двух типов частиц), общей объемной доле  $\varphi_i$  и объему отдельного объекта  $V_i$ . Постоянная  $B$  — некогерентный фон, связанный с наличием атомов водорода в системе. Значения параметров аппроксимирующей функции Гинье приведены в таблице.

Таким образом, в полимерных пленках имеются рассеивающие области со средними радиусами инерции  $\sim 11$  и  $44 \text{ nm}$ . Основной вклад в рассеяние вносят частицы большего размера, объемная доля частиц меньшего размера очень небольшая ( $I_1 \ll I_2$ ). Связь геометрических



**Рис. 2.** Сечение рассеяния на образце ПДФ в зависимости от переданного импульса  $q$ . Точки — экспериментальные данные, линия — аппроксимация.



**Рис. 3.** Корреляционная функция, восстановленная из кривой рассеяния на образце ПДФ.

размеров рассеивающих объектов с радиусом инерции зависит от их формы. В случае сферических частиц их диаметры будут равны  $2R_i = 2\sqrt{5/3}R_{gi}$  [6], т.е. 28 и 110 nm.

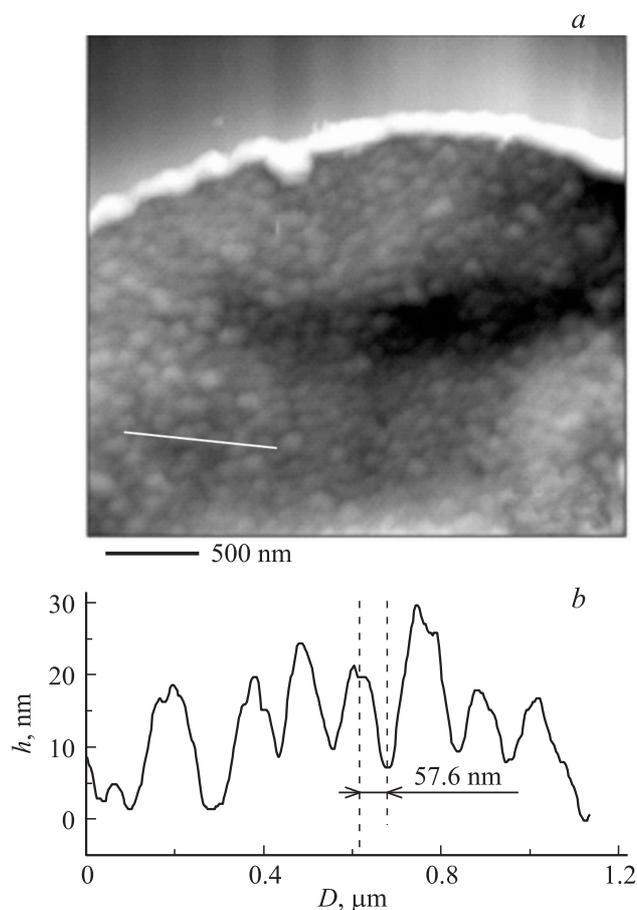
Неоднородностями могут быть, например, поры в объеме блочного полимера или зазоры между отдельными слоями. Возможно, крупные неоднородности (110 nm) локализованы на поверхности пленок (профиль зазора), а мелкие (28 nm) — в объеме пленок. Это могут быть поры (пустоты) или другие неоднородности упаковки цепей полимера (ближний порядок, области кристалличности).

Из кривой рассеяния методом Фурье-преобразования с переходом к прямому пространству (программа GNOM пакета ATSAS [7]) восстановлена корреляционная функция в сферическом представлении, которая описывает корреляции плотности длины когерентного рассеяния в сферических слоях радиуса  $R$  вокруг выбранной точки (рис. 3). Корреляционная функция качественно подтверждает сделанную аппроксимацию. Основной и единственный широкий корреляционный пик с максимумом на расстояниях 50–55 nm свидетельствует о наличии образований со средними размерами 100–110 nm. Незначительное уширение в области малых расстояний указывает на присутствие небольшой доли объектов с размерами до 30 nm.

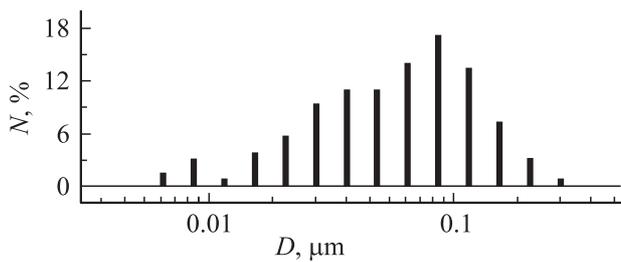
**3.2. Атомно-силовая микроскопия.** Для подготовки образца с целью выявления надмолекулярной структуры в объеме тонких пленок ПДФ использовалась методика „надрыва“ полимерной пленки с помощью металлического микрорезака. В отличие от метода создания ступеньки, описанного выше, важно было углубиться не на всю толщину полимерной пленки. В этом случае движение резака вызывало расслоение пленки. Наиболее эффективно это реализуется при использовании в качестве подложки пластины из нержавеющей стали, по-видимому вследствие более высокой адгезии полимера к данному типу подложки. В результате появилась возможность наблюдать морфологию пленки при

отсутствии поверхностного слоя. На рис. 4, *a* представлено изображение участка пленки после надрыва. Видно, что в месте надрыва нет резкой ступеньки, а существует участок, по своей морфологии отличающийся и от поверхности подложки, и от поверхности пленки. На таких участках наблюдается структура, состоящая из гранул округлой формы. Профиль сечения вдоль измерительной линии (рис. 4, *b*) позволяет определить геометрические размеры отдельных гранул. Расстояние между вертикальными измерительными линиями составляет 57.6 nm, что приблизительно соответствует половине диаметра наблюдаемой гранулы. Разброс высот между точками пересечения измерительных линий и линии профиля составляет 10 nm. По внешнему виду и соотношению линейного размера и высоты гранулы по форме лучше всего соответствуют сплюснутым эллипсоидам.

Был проведен статистический анализ изображения с гранулярной структурой, для чего была использована программа выделения объектов. Предварительно выбирался участок изображения, на котором производились операции фильтрации шумов и устранения постоянного наклона. Затем по гистограмме высот изображения выбиралась рабочая точка, позволяющая провести сечение объекта плоскостью, параллельной основанию. Выбор



**Рис. 4.** Внутреннее строение полимерной пленки. *a* — увеличенный участок изображения, *b* — сечение поверхности вдоль измерительной линии.



**Рис. 5.** Дифференциальная кривая распределения объектов по диаметру.

рабочей точки зависит от вида выделяемых объектов и тех параметров, которые предполагается проанализировать. В нашем случае выбиралась такая точка на гистограмме, которой соответствовало максимальное число выделенных объектов. Уменьшение количества объектов может быть связано с тем, что секущая плоскость проходит либо слишком близко к базовой плоскости (объекты начинают объединяться), либо слишком высоко (объекты не пересекаются плоскостью). В качестве параметра для анализа был выбран эффективный диаметр объекта, определяемый как линейный размер объекта, усредненный по 18 измерениям при последовательном повороте на угол  $10^\circ$ . На рис. 5 представлены результаты гранулометрического анализа объектов в виде гистограммы распределения объектов по диаметру. Видно, что не менее 80% объектов имеют диаметр от 20 до 150 nm, а 40% объектов имеют диаметр от 50 до 100 nm. Столбики на гистограмме, соответствующие диаметрам объектов менее 20 nm, отражают ситуацию, когда секущая плоскость проходит близко к локальному максимуму высоты объекта. Столбики, отвечающие диаметрам более 150 nm, в основном соответствуют объединению объектов.

#### 4. Обсуждение результатов

Методом малоуглового рассеяния нейтронов установлено, что образец, состоящий из большого числа пленок микронной толщины, имеет неоднородную структуру. Аппроксимация неоднородностей сферами дает два характерных размера, соответствующих областям диаметром  $\sim 28$  и  $\sim 110$  nm. В качестве рассеивающих центров могут выступать поры в полимерном материале, зазоры между отдельными слоями либо флуктуации плотности самого материала, формирующие зернистую структуру с характерными размерами зерен.

Методами АСМ было показано, что пленки ПДФ, изготовленные разными методами, являются сплошными с гладкой и ровной поверхностью. При этом полимерная пленка внутренне структурирована таким образом, что структурные элементы имеют форму плоских эллипсоидов с характерным диаметром порядка 100 nm. Точно определить толщину эллипсоида по условиям эксперимента не удалось, можно утверждать только, что

она составляет не менее 15–20 nm (удвоенная высота профиля на рис. 4, b). Надрыв полимерной пленки позволяет визуализировать ее внутреннее строение, т. е. вполне обоснованно можно говорить о фрактальности полимерной пленки. Картины поверхности разрыва свидетельствуют о том, что происходит хрупкое разрушение материала по межзеренным границам [6]. Такая ситуация для полимерного материала может быть реализована, если деформация пленки была произведена при температуре, далекой от температуры стеклования, что соответствует условиям нашего эксперимента (температура стеклования ПДФ  $> 420^\circ\text{C}$ ).

При сопоставлении данных, полученных методами МУРН и АСМ (рис. 3 и 5), видно, что существует хорошая корреляция между характерными размерами структурных элементов полимерной пленки, определенными этими независимыми методами. Структурный элемент представляет собой эллипсоид (сфероид), большая ось которого имеет размер 100–110 nm (совпадение данных МУРН и АСМ), а малая ось имеет размер 28 nm (данные МУРН, которым не противоречат данные АСМ). Различия кривых распределения объясняются, по-видимому, тем, что при рассеянии нейтронов используется информация от существенно большего числа рассеивающих центров. Метод АСМ позволил визуализировать внутреннее строение пленок, но количество анализируемых объектов ограничено размером изображения.

Отметим, что вид корреляционной функции, восстановленной методом Фурье-преобразования, может быть использован для оценки формы и размеров рассеивающих частиц. Так, в работе [8] приведены результаты исследования растворов сурфактантов, агрегаты которых имеют форму сфер, цилиндров или везикул (липосом). Форма кривой, приведенной на рис. 3, лучше всего соответствует корреляционной функции, предложенной в [8] для описания растворов везикул, имеющих форму сфероидов.

Отличие поверхностных и внутренних слоев полимерных пленок определяется свойствами раствора, из которого они отливались и условиями формирования пленок. Как известно [9,10], отдельные не взаимодействующие друг с другом макромолекулы полимера могут присутствовать только в сильно разбавленных растворах. При увеличении концентрации происходит явление ассоциации макромолекул. Степень ассоциации зависит от строения полимера и наличия групп, способных к диполь-дипольному взаимодействию, стереорегулярности макромолекул, концентрации раствора, качества растворителя и т. д.

Оценка показала, что объем наиболее типичных структурных элементов внутри пленки (данные гранулометрического анализа на рис. 5.) составляет от 100 до 500 средних объемов макромолекул. Это позволяет предположить, что зерна внутри пленки представляют собой ассоциаты макромолекул полимера.

Процесс формирования полимерной пленки представляется следующим. При центрифугировании ассоциаты

макромолекул, существующие первоначально в растворе, не успевают разрушиться за короткое время формирования образца и затем наблюдаются при изучении внутренней структуры полимерной пленки после надрыва. Можно предположить, что деформация полимера происходит в основном в результате межмолекулярных, а не внутримолекулярных связей.

## 5. Заключение

Таким образом, в работе показано, что внутреннее строение пленок ПДФ обусловлено ассоциацией макромолекул в растворе. Продемонстрирована возможность использования методик малоуглового рассеяния нейтронов и атомно-силовой микроскопии для визуализации надмолекулярной структуры полимерных слоев субмикронной толщины, причем эти методы хорошо дополняют друг друга. Открывается возможность целенаправленно влиять на ассоциацию макромолекул в растворе для получения полимерных пленок с заданными параметрами.

Полученные результаты важны для интерпретации данных по эффекту переключения и позволяют прогнозировать использование субмикронных пленок ПДФ в качестве электроактивных пленочных элементов толщиной до нескольких мономолекулярных слоев.

Авторы благодарят за помощь в проведении нейтронных измерений сотрудников Отдела физики и техники реакторов ПИЯФ и персонал Нейтронного центра Будапешта.

## Список литературы

- [1] D.S. Jeong, R. Thomas, R.S. Katiyar, J.F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru, C.S. Hwang. *Rep. Progr. Phys.* **75**, 076 502 (2012).
- [2] Q.-D. Ling, D.-J. Liaw, C. Zhu, D.S.H. Chan, E.T. Kang, K.G. Neoh. *Progr. Polymer Sci.* **33**, 917 (2008).
- [3] А.Н. Лачинов, Н.В. Воробьева. *УФН* **176**, 1249 (2006).
- [4] С.Н. Салазкин, В.В. Шапошникова, Л.Н. Мачуленко, Н.Г. Гилева, В.А. Крайкин, А.Н. Лачинов. *Высокомолекуляр. соединения А* **50**, 399 (2008).
- [5] C.R. Wu, A. Lachinov, N. Johansson, S. Stafström, T. Kugler, J. Rasmussen, W.R. Salaneck. *Synth. Met.* **67**, 125 (1994).
- [6] Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние*. Наука, М. (1986). С. 62.
- [7] D.I. Svergun. *J. Appl. Cryst.* **25**, 495 (1992).
- [8] F.P. Hubbard, G. Santonicola, E.W. Kaler, N.L. Abbott. *Langmuir* **21**, 6131 (2005).
- [9] В.Е. Гуль. *Структура и прочность полимеров*. Химия, М. (1978). 328 с.
- [10] А.А. Тагер. *Физико-химия полимеров*. Научный мир, М. (2007). 576 с.