

Атомно-силовая микроскопия субмикронных пленок электроактивного полимера

© Д.Д. Карамов,^{1,2} В.М. Корнилов,¹ А.Н. Лачинов,^{1,2} В.А. Крайкин,³ И.А. Ионова³

¹ Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, 450000 Уфа, Россия

² Уфимский научный центр РАН, 450054 Уфа, Россия

³ Институт химии УНЦ РАН, 450054 Уфа, Россия

e-mail: karamov_danfis@bk.ru

(Поступило в Редакцию 2 июля 2015 г.)

Методами атомно-силовой микроскопии исследована надмолекулярная структура субмикронных пленок электроактивного термостойкого полимера полидифениленфталата (ПДФ). Установлено, что пленки ПДФ, полученные методом центрифугирования, являются сплошными и однородными вплоть до толщин в несколько нанометров, что соответствует двум–трем мономолекулярным слоям. Обнаружено, что объем пленки структурирован при толщинах выше 100 nm. Исследования реологических свойств растворов, из которых отливались пленки, позволили обнаружить точку кроссовера, разделяющую области сильно разбавленных и полуразбавленных растворов. В пленках, отлитых из растворов пограничной концентрации, удалось пронаблюдать переход от глобулярной структуры к структуре ассоциатов. Обсуждена модель формирования полимерной пленки, обусловленная наличием ассоциатов в исходном растворе.

Введение

Полимерные электроактивные материалы и структуры на их основе активно используются как активные компоненты гибкой электроники в различных направлениях — от систем отображения информации до транзисторов и сенсоров различных физических полей и воздействий. В этой связи большой интерес представляют электроактивные материалы на основе несопряженных полимеров. В работе [1] обобщены результаты исследования электрофизических свойств тонких пленок полимеров класса полигетероариленов в виде гетероструктур металл/полимер/металл. В таких структурах резистивное переключение может быть инициировано малыми внешними воздействиями, причем не только электрическим полем, но и одноосным давлением [2], термоионизацией ловушек [3], электронным или ионным облучением [4], изменением граничных условий на границе раздела металл–полимер [5], магнитным полем [6]. Особенность этих явлений заключается в том, что все они наблюдаются в относительно тонких пленках (от 10 до $\sim 10^3$ nm). Более толстые пленки обладают свойствами, присущими диэлектрическим пленкам. Среди полигетероариленов наиболее детально исследован полимер полидифениленфталат (ПДФ).

Можно предположить, что помимо интерфейсов металл (полупроводник)/полимер существенную роль могут играть структура и морфология пленок. Известно, что поверхность полимерного материала по своим свойствам может существенно образом отличаться от объема. Поверхностный слой полимерных структур формируется за счет взаимодействия с твердой

поверхностью, газообразной или жидкой средой при стремлении системы к минимуму энергии Гиббса [7]. Такая поверхность обладает существенно отличным от объемного порядком полимерных цепей, вследствие чего проявляются особые свойства, наблюдающиеся, например, вдоль границ раздела [8]. Одним из условий возникновения этих свойств, возможно, является наличие дипольного поверхностного упорядочения молекулярных групп, входящих в состав материала. Например, в работе [9] описаны необычные электрофизические свойства полимера полидифениленфталата вдоль границы раздела полимер–полимер. Из анализа электропроводности и подвижности носителей заряда, проведенного в работе [10], следует, что 2D-структура, возникающая вдоль контакта двух диэлектрических полимерных пленок, обладает в отличие от объемной аномально высокой проводимостью. Для объяснения обнаруженного явления авторы используют предположение о спонтанной поверхностной поляризации полимерной пленки, вызванной дипольным упорядочением функциональных групп.

Можно предположить, что явления, наблюдаемые в субмикронных полимерных пленках и гетероструктурах на их основе, в значительной степени обусловлены внутренним строением пленок и возрастанием роли поверхностной энергии. Использование методов просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции [11] показало, что пленки ПДФ — аморфные, сплошные, однородные — не имеют пор и посторонних включений. В то же время результаты поляризационно-оптических исследований обнаружили относительно большую анизотропию показателя пре-

ломления ($\Delta n \sim 10^{-2}$) в направлении, перпендикулярном плоскости пленки. Это противоречие, по-видимому, обусловлено особенностями использованных методов и существенно разным диапазоном толщин пленок. В первом случае это были пленки толщиной около 10 nm, в то время как оптические исследования проводились для пленок толще 30 μm . Очевидно, что этих данных недостаточно для того, чтобы интерпретировать указанное противоречие, и для понимания роли структуры в зависимости электронных свойств полимерных пленок от толщины.

В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование поверхности и внутреннего строения полимерных пленок полидифениленфталида методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) в субмикронной области толщин. Такой подход является частью более общей задачи установления закономерности „структура-свойства“ при исследовании электрофизических свойств тонких полимерных пленок.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследований был выбран полимер из класса полигетероариленов–полидифениленфталид (ПДФ) с полярными функциональными группами. ПДФ имеет молекулярный вес $\sim 50\,000\text{--}70\,000\text{ g/mol}$, в зависимости от условий синтеза. Средняя линейная длина молекулы составляет $\sim 100\text{--}150\text{ nm}$. Полимер термостойкий — температура размягчения $\sim 420^\circ\text{C}$, температура начала разложения $\sim 440^\circ\text{C}$ [12]. Он растворим в традиционных органических растворителях: хлороформе, метилендихлориде, циклогексаноне и т. д., что позволяет проводить его эффективную очистку от примесей. 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 $\sim 6.2\text{ eV}$ [13]. Известно, что боковые фталидные фрагменты мономерных звеньев обладают дипольным моментом $\sim 5.6\text{ D}$ [14].

Полимерные пленки изготавливались на полированных подложках из кремния и нержавеющей стали. Выбор подложек был обусловлен интересом к пленкообразованию на материалах с различной шероховатостью поверхности (среднее арифметическое отклонение профиля поверхности кремния $R_a = 1\text{ nm}$, стали — $R_a = 15\text{ nm}$) и различной адгезией полимера к поверхности, что принципиально важно при исследовании электрофизических свойств субмикронных полимерных пленок.

Толщина пленок задавалась весовой концентрацией полимера в растворителе — циклогексаноне. В эксперименте использовались растворы полимера концентрацией от 0.1 до 10%, что позволило получать полимерные пленки толщиной от 5 nm до 1.3 μm методом центрифугирования. Образцы выдерживались на воздухе при комнатной температуре в течение 45 min. Окончательная

сушка производилась при температуре 150°C в течение 30 min.

Исследования методом АСМ проводились на сканирующем мультимикроскопе СММ-2000Т в контактной моде. Методики сканирующей зондовой микроскопии базируются на возможности получать информацию о рельефе поверхности как функции $z = f(x, y)$ с представлением в виде числовой матрицы. Эта информация может быть представлена в виде двумерного или трехмерного изображения, а также обработана математическими методами для определения различных параметров исследуемого объекта. Возможности математической обработки заложены в программном обеспечении микроскопа.

Для определения толщины пленок в них создавалось углубление до поверхности подложки при помощи медного микрорезака. Стенка углубления представляет собой ступеньку с высотой, равной искомой толщине. Истинная морфология участка поверхности со ступенькой воспроизводится в виде АСМ-изображения, на которой появляется возможность построения профиля сечения поверхности. На таком профиле автоматически рассчитывается ряд геометрических параметров объекта. Устанавливая в нужном месте профиля измерительные линии, можно определять расстояние между деталями объекта и разброс высот между точками пересечения измерительных линий с линией профиля.

При анализе внутреннего строения исследуемых пленок использовалась программа для работы с объектами. Она предназначена для выделения на изображении объектов, проведения с ними морфологических операций, расчета характеристик выделенных объектов, выполнения статистической обработки совокупности выделенных объектов, выделения по заданному пользователем набору критериев подмножеств объектов и определения их характеристик.

Исследования на АСМ показали, что поверхности изготовленных образцов однородные, гладкие. 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. Из представленных на рис. 1 профилей была определена толщина пленок на кремнии — 307 nm (концентрация полимера в растворе 4%) и на нержавеющей стали — 41.5 nm (концентрация 0.5%). При толщинах менее 200 nm поверхность полимерной пленки хорошо воспроизводила поверхность подложки (изображение 1, b), повторяя все ее видимые дефекты. Это свидетельствует об однородности по толщине полученных образцов и высоких пленкообразующих свойствах ПДФ. При увеличении концентрации полимера неровности подложки становятся незначительными по сравнению толщиной пленки и вдобавок они постепенно выравниваются полимерным материалом. В итоге шероховатость

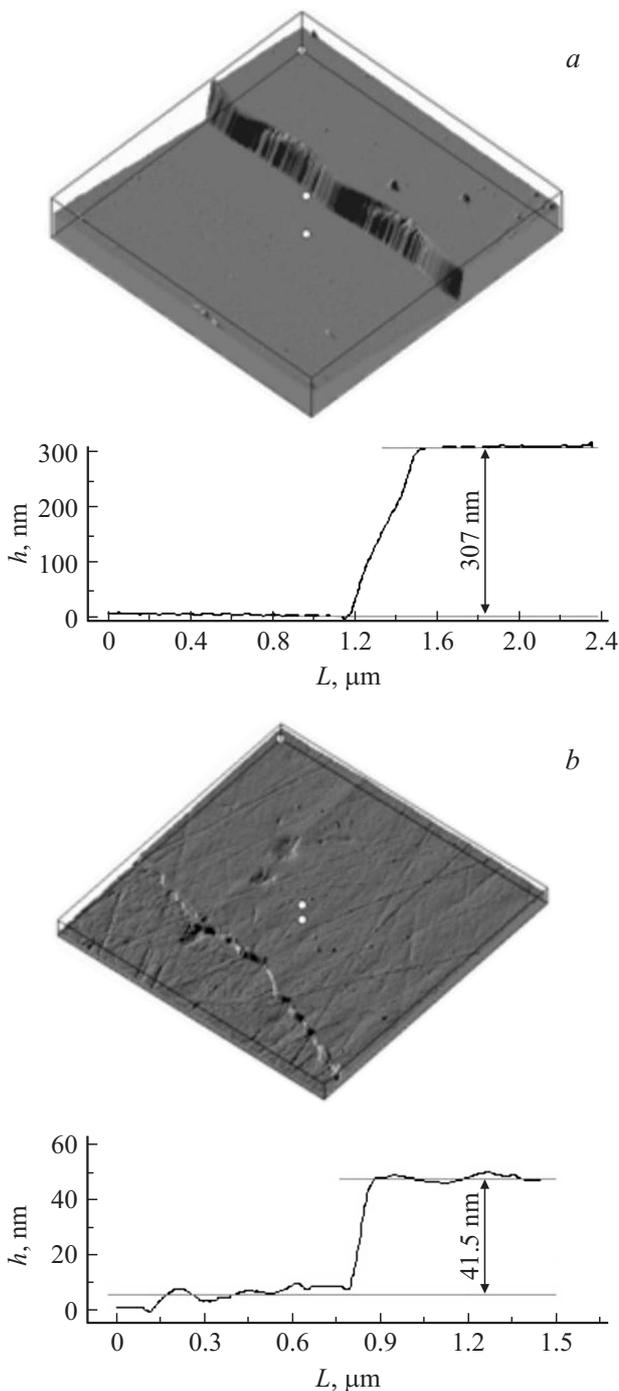


Рис. 1. Полимерная пленка на разных подложках: *a* — на полированном кремнии ($8.76 \times 8.76 \times 0.41 \mu\text{m}$), *b* — на нержавеющей стали ($10.81 \times 10.81 \times 0.23 \mu\text{m}$). Вверху представлены трехмерные изображения края ступеньки в полимерной пленке, внизу — соответствующие профили, проведенные через ступеньку.

поверхности становится порядка 1–3 nm и практически не зависит от вида подложки.

Для подготовки образца с целью выявления надмолекулярной структуры в объеме тонких пленок ПДФ использовалась методика „надрыва“ полимерной пленки

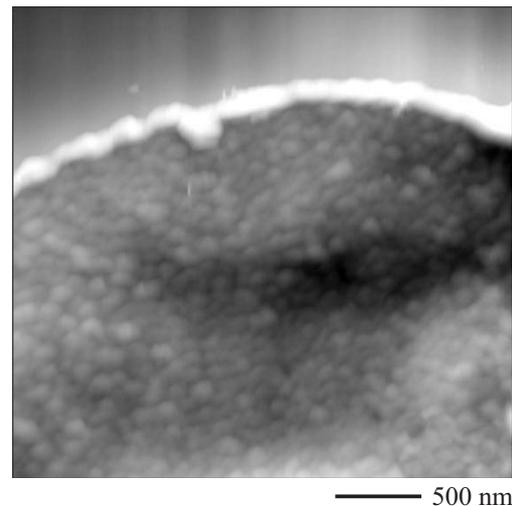


Рис. 2. Внутреннее строение полимерной пленки после надрыва края пленки — морфология поверхности.

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 эффект „плуга“ и на некоторых участках приводило к расслоению пленки. Наиболее эффективно это получалось на поверхности пластины из нержавеющей стали вследствие более высокой адгезии полимера к данному типу подложки. В результате появлялась возможность наблюдать методом АСМ „внутреннюю“ морфологию пленки при отсутствии поверхностного слоя (рис.2). На таких участках была обнаружена зеренная структура в виде вытянутых эллипсоидов.

Наблюдаемая зеренная структура не связана с морфологией подложек, а отражает именно внутреннее строение полимерной пленки. Поверхности используемых подложек (полированный кремний и полированная нержавеющая сталь) были многократно тестированы на АСМ, причем зеренная структура на чистых подложках не проявлялась ни разу. Морфология поверхности подложек обусловлена процессами обработки и имеет соответствующий характерный вид. Например, на рис. 1, *b* хорошо видны следы механической полировки стальной подложки, которые наблюдаются в любом месте образца.

Был проведен статистический анализ изображения наблюдаемых структур, для чего использовалась программа выделения объектов. Предварительно выделялся 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 рабочей точки зависит от вида выделяемых объектов и тех параметров, которые предполагается проанализировать. В нашем случае выбиралась такая точка на гистограм-

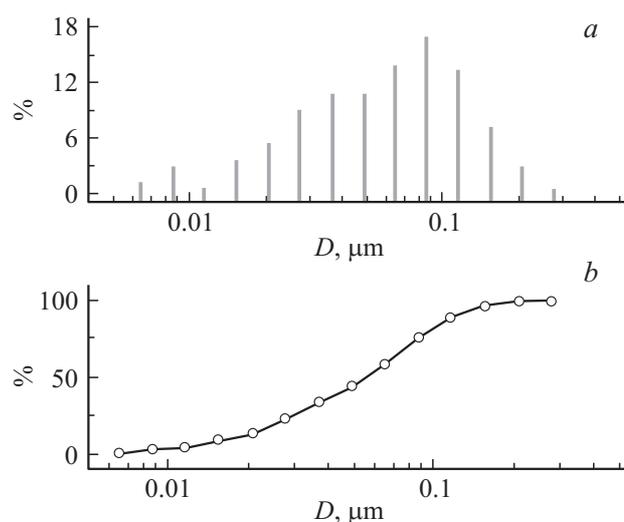


Рис. 3. Результаты гранулометрического анализа объектов: *a* — дифференциальная кривая распределения частиц, *b* — интегральная кривая гранулометрического состава.

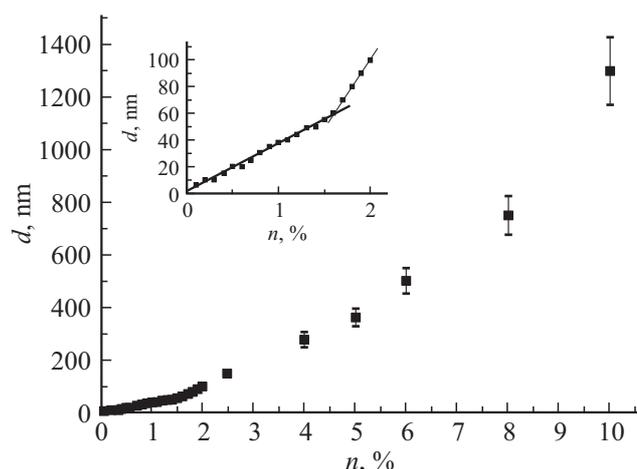


Рис. 4. Зависимость толщины полимерной пленки от концентрации раствора.

ме, которой соответствовало максимальное количество 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° . На рис. 3 представлены результаты гранулометрического анализа объектов. Рис. 3, *a* представляет гистограмму 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 объек-

тов менее 20 nm, отражают ситуацию, когда секущая плоскость проходит близко к локальному максимуму высоты объекта. Столбики, соответствующие диаметрам более 150 nm, в основном соответствуют объединению объектов. Интегральная кривая гранулометрического состава (рис. 3, *b*) позволяет определить, какой процент проанализированных объектов имеет диаметр меньше выбранного на графике.

Стоит отметить, что форма и средние размеры гранул-зерен не зависели от концентрации раствора полимера в пределах ее изменения от 2 до 10%. При исследовании пленок, изготовленных из раствора ПДФ с концентрацией менее 2%, обнаружить участки с подобной зернистой структурой не удалось, несмотря на большое количество исследованных участков различных образцов.

Известно, что в области разбавленных растворов массоперенос осуществляется за счет трансляционного переноса макромолекулы как целого, а в области умеренно-концентрированных растворов — за счет репационных движений сегментов макромолекулы. Вследствие этого переход от одного рода раствора к другому сопровождается изменением вида концентрационной зависимости вязкости раствора. В области разбавленных растворов приведенная вязкость возрастает линейно с ростом концентрации полимера согласно уравнению Хаггинса [15]; в области же концентрированных и полуразбавленных растворов — за счет репационных движений сегментов макромолекулы.

Изменение свойств раствора при переходе от сильно разбавленных растворов к полуразбавленным через точку кроссовера должно отражаться и на свойствах пленок, получаемых из раствора. В частности, можно ожидать, что толщина пленок зависит от вязкости (концентрации) раствора ПДФ. Для проверки этого предположения была исследована серия полимерных пленок, изготовленных из растворов различной концентрации в диапазоне концентраций 0.1–10% на подложках из полированного кремния с шагом по концентрации в 0.1% в диапазоне концентраций 0.1–2%. Выбор подложки был обусловлен тем, что шероховатость кремниевых подложек составляет порядка 1 nm, а локальная доходит до 100 nm. Каждый раз в пленке создавалась ступенька при помощи микрорезака. При наблюдении таких ступенек методом АСМ была получена серия изображений, по которым была в каждом случае определена толщина пленки. На рис. 4 представлена зависимость толщины пленок от концентрации раствора полимера при условии одинаковой скорости вращения центрифуги (2000 rpm) для пленок, изготовленных на подложках из полированного кремния. На врезке представлена начальная часть зависимости, в пределах которой измерения толщины пленок проводились с шагом по концентрации 0.1%. Видно, что при этом концентрационная зависимость может быть аппроксимирована двумя линейными участками. При концентрациях раствора 1.5–1.6% происходит переход от первого линейного участка ко второму.

Обсуждение результатов

Таким образом, установлена возможность создания сплошных и однородных по толщине субмикронных пленок ПДФ вплоть до 5 nm, что соответствует 2–3 мономолекулярным слоям. Качество поверхности и внутренняя структура полимерных пленок могут определяться строением полимерных молекул и их поведением в растворе, наличием макромолекул разной конформации, а также реологическими свойствами раствора в процессе изготовления пленок.

Морфология поверхности полимерной пленки до толщин ~ 200 nm повторяет морфологию подложки. Установлено, что при гладкой и ровной внешней поверхности полимерная пленка внутренне структурирована. Надрыв полимерной пленки позволяет получить поверхность, отражающую ее внутреннее строение, т.е. вполне обоснованно можно говорить о фрактальности полимерной пленки. Картины поверхности разрыва, аналогичные рис. 2, 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 настоящего эксперимента. Тот факт, что на концентрационной зависимости толщины пленок в диапазоне 1–2% обнаруживается особенность, разделяющая два линейных участка, позволяет предположить, что в этом диапазоне происходит изменение реологических свойств раствора, из которого они отливаются при центрифугировании.

Как известно [16, 17], отдельные невзаимодействующие 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. 3) составляет от 100 до 500 средних объемов макромолекул. Это позволяет предположить, что зерна внутри пленки представляют собой агрегаты макромолекул полимера. Интересно, что размеры этих образований не зависят от концентрации раствора полимера и способа изготовления пленки. Хотя ожидаемым было увеличение размеров ассоциатов при увеличении концентрации, но такого не наблюдалось. Можно предположить, что при уменьшении концентрации полимерный раствор становится таким разбавленным, что ассоциации макромолекул в нем уже не происходит. При этом уменьшение взаимодействия между макромолекулами должно привести к изменению реологических характеристик полимерного раствора [18]. Для

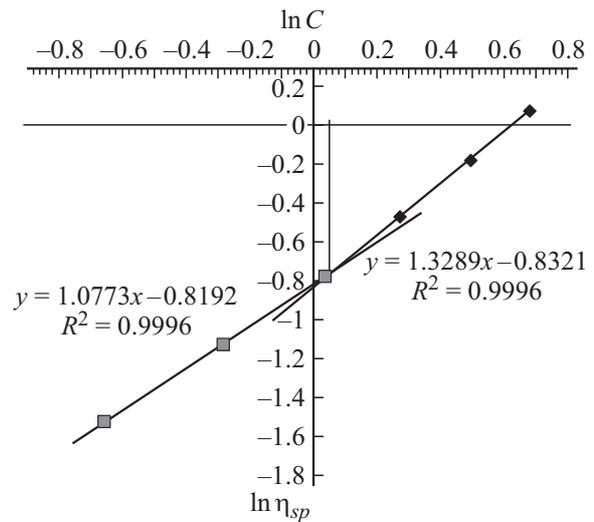


Рис. 5. Концентрационная зависимость удельной вязкости раствора ПДФ.

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.

На рис. 5 представлена концентрационная зависимость удельной вязкости раствора ПДФ в циклогексаноне в логарифмических координатах. 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%. Следуя работе [19], можно предположить, что точка пересечения двух прямых на графике соответствует точке кроссовера от разбавленного к полуразбавленному раствору.

Эти данные хорошо коррелируют с учетом особенностей метода, с изменением наклона кривой, аппроксимирующей зависимость толщины полимерных пленок от концентрации раствора (рис. 4) в диапазоне 0.1–2%. То есть изменение реологических свойств раствора отражается на толщине полученных образцов. Отметим также, что по данным АСМ-исследования в пленках, изготовленных из раствора концентрацией менее 2%, внутреннюю зеренную структуру обнаружить не удалось.

Процесс формирования полимерной пленки представляется следующим образом. При центрифугировании ассоциаты макромолекул, существующие первоначально в растворе, не разрушаются за время формирования пленочного образца и потому наблюдаются при изучении внутренней структуры полимерной пленки. Можно предположить, что разрыв пленки происходит в основном по границам агрегатов в результате нарушения межмолекулярных, а не внутримолекулярных связей.

В тонких пленках полимеров класса полиариленафталидов 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 [1]. Эта граница для разных полимеров коррелирует с глубиной проникновения поверхностного заряда в полимерный материал и составляет 0,8–3 μm . Из результатов настоящей работы 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. Известны отдельные работы, свидетельствующие об изменении электронных свойств в пленках нанометровой толщины. Например, в работе [20] сообщалось о стабильном и обратимом эффекте памяти в пленках ПДФ толщиной 22 nm в отличие от переключения в пленках в несколько сотен нанометров. Недавно в сверхтонких пленках были обнаружены эффекты дипольного самоупорядочения с характерными признаками сегнетоэлектрических свойств. По-видимому, на вторую границу по толщине следует обратить особое внимание.

Таким образом, в результате работы показано, что внутреннее строение пленок ПДФ обусловлено ассоциацией макромолекул в растворе. Продемонстрирована возможность использования методик АСМ для визуализации внутренней структуры пленок, обусловленной наличием ассоциатов в растворе. Открывается возможность целенаправленно влиять на ассоциацию макромолекул в растворе для получения полимерных пленок с заданными параметрами.

Полученные данные важны для интерпретации результатов по эффекту переключения и позволяют прогнозировать использование субмикронных пленок ПДФ в качестве электроактивных пленочных элементов с уникальными свойствами толщиной до нескольких мономолекулярных слоев.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Министерством образования и науки РФ № 744, при поддержке грантов РФФИ в рамках научных проектов № 14-02-01224-а и № 14-02-97009.

Список литературы

- [1] Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. // УФН. 2006. Т. 176. С. 1249.
- [2] Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Загуренко Т.Г., Жеребов А.Ю. // ЖЭТФ. 2006. Т. 129. № 4. С. 728.
- [3] Пономарев А.Ф., Красильников В.А., Васильев М.Н., Лачинов А.Н. // ЖТФ. 2003. Т. 73. № 11. С. 137.
- [4] Ярыжнов А.М., Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Галиев А.Ф. // Нанотехника. Т. 2. С. 35.
- [5] Набиуллин И.Р., Лачинов А.Н., Пономарев А.Ф. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 2. С. 230.
- [6] Лачинов А.Н., Воробьева Н.В., Лачинов А.А. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 2. С. 400.
- [7] Budkowski A. // Adv. Polym. Sci. Berlin, Heidelberg: Springer, 1999. P. 1–111.
- [8] Салихов Р.Б., Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Рахмеев Р.Г. // ЖТФ. 2009. Т. 79. № 4. С. 131.
- [9] Гадиев Р.М., Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Салихов Р.Б., Рахмеев Р.Г., Юсупов А.Р. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. № 11. С. 821.
- [10] Gadiev R.M., Lachinov A.N., Kornilov V.M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 98. P. 173 305.
- [11] Kornilov V.M., Lachinov A.N. // Synth. Metals. 1992. Vol. 53. P. 71.
- [12] Салазкин С.Н., Шапошникова В.В. // Нанотехнологии: наука и производство. 2009. Т. 3. С. 4.
- [13] Салихов Р.Б., Лачинов А.Н., Бунаков А.А. // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 1. С. 179.
- [14] Kukhta A., Kukhta I., Salazkin S. // Mater. Sci. (Medziagotyra). 2011. Vol. 17. N 3. P. 266.
- [15] Rabek Jan F. Experimental Methods in Polymer Chemistry: Physical Principles and Applications. NY: John Wiley & Sons. 1980. P. 507.
- [16] Тагер А.А. // Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.
- [17] Лунатов Ю.С. // Коллоидная химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1984. 344 с.
- [18] Norrman K., Ghanbari-Siahkali A., Larsen N.B. // Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. 2005. Vol. 101. P. 174.
- [19] Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 368 с.
- [20] Zherebov Yu., Lachinov A.N., Genoe J., Tameev A.R. // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92. P. 193 302.