

УДК 538.9

СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА С ИХ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

© 2020 г. Д. Д. Карамов^{1, *}, А. Н. Лачинов¹, В. М. Корнилов²

¹Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального
исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Башкирский государственный педагогический университет имени М. Акмуллы”, Уфа, Россия

*E-mail: karamov_danf@bk.ru

Поступила в редакцию 28.11.2019 г.

После доработки 19.12.2019 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

Обнаружены два типа структур в объеме полимерных пленок толщиной до 500 нм: глобулярная однородная и в виде агрегатов молекул. Переход от одной структуры к другой проявляется в виде изменения шероховатости поверхности и физико-химических свойств материала. Наличие в объеме пленок крупных агрегатов макромолекул объясняет результаты поляризационно-оптических исследований и большой анизотропии показателя преломления пленок ($\Delta n \sim 10^{-2}$).

DOI: 10.31857/S0367676520050142

Исследования в области тонкопленочной электроники органических материалов ведутся по многим областям: системы отображения информации, фотовольтаика, энергонезависимые элементы памяти, спинтроника и т.д. [1–3].

Особый интерес вызывают явления электронного переключения в несопряженных полимерах [4, 5] и 2D-структуры, сформированные вдоль контакта двух диэлектрических пленок, обладающие аномально высокой проводимостью по сравнению с проводимостью объема полимерных пленок [6, 7].

Однако на сегодняшний день не сформирована однозначная модель теоретической интерпретации экспериментальных результатов электрофизических явлений в субмикронных диэлектрических пленках. Во многом это связано с наличием беспорядка различной природы в реальных объектах и с наложением различных процессов, определяемых комплексным воздействием целого ряда факторов, в том числе структурных особенностей полимера. Например, молекулярная структура и условия изготовления пленок оказывают существенное влияние на производительность органических устройств [8].

В данной работе представлены результаты исследований структуры субмикронных пленок несопряженного полимера класса полигетероариленов – полидифениленфталида (ПДФ), а также проанализировано влияние надмолекулярной

организации полимерных пленок на электрофизические свойства структур на их основе.

Ранее в результате исследований поляризационно-оптических свойств пленки было установлено, что она подобна одноосному кристаллу с оптической осью, направленной перпендикулярно поверхности с относительно большой анизотропией показателя преломления ($\Delta n \sim 10^{-2}$). Детальное исследование надмолекулярной структуры полимерных слоев субмикронных пленок было проведено методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и малоуглового рассеяния нейтронов. Образцы были изготовлены из раствора полимера в циклогексаноне методами Ленгмюра–Блоджетт и центрифугированием на подложку. Толщину пленок задавали весовой концентрацией полимера в растворителе. Использование растворов полимера 0.1–10 вес. %, позволило получить пленки толщиной от 5 нм до 1.3 мкм. На рис. 1а, 1б представлены результаты исследования морфологии поверхности полимерных пленок методом АСМ. Установлено, что пленки, изготовленные методом центрифугирования, однородны по толщине, шероховатость поверхности сравнима с шероховатостью подложек, на которые они были нанесены. При этом обнаружены два вида структур в объеме полимерной пленки: 1) глобулярная однородная – при толщинах полимерной пленки менее 150 нм; 2) структура в виде агрегатов макромолекул, с характерными раз-

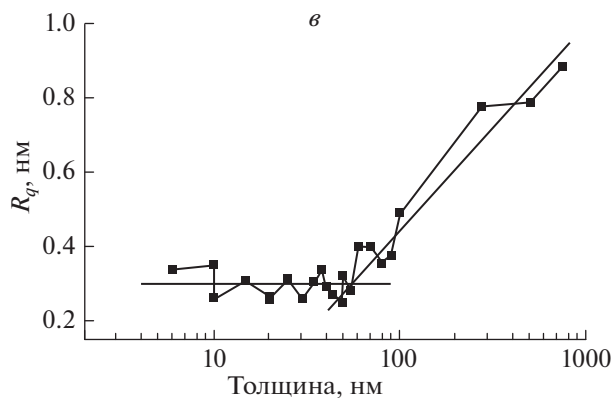
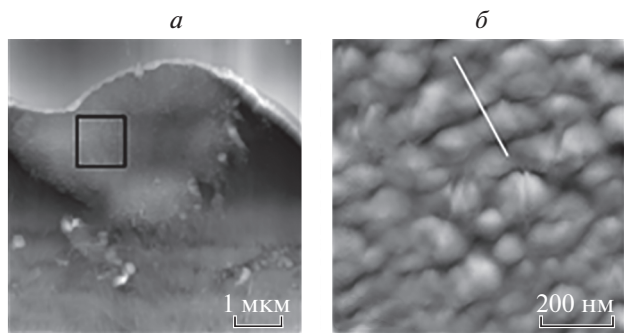


Рис. 1. АСМ изображения структуры полимерной пленки: *a* – морфология поверхности полимерной пленки, *б* – увеличенное изображение участка поверхности; *в* – график зависимости среднеквадратичной шероховатости R_q субмикронных пленок от толщины полимерной пленки.

мерами 100 и 30 нм [9]. Изменение надмолекулярной структуры в зависимости от толщины пленок хорошо прослеживается по изменению шероховатости поверхности пленок рис. 1в. На этом рисунке представлены две зависимости близкие к линейным с разными углами наклона. Пересечение этих прямых происходит в области толщин 60–70 нм. При данных толщинах изменяется характер надмолекулярного упорядочения. Важным установленным фактом является формирование зародышей агрегатов молекул на стадии подготовки растворов полимера [9]. Очевидно, что появление в пленке относительно крупных агрегатов молекул не может не отразиться на морфологии поверхности.

Обнаруженное надмолекулярное упорядочение в исследуемых объектах позволяют объяснить факт соответствия полимерной пленки одноосному кристаллу, вырезанному перпендикулярно оптической оси (рис. 2). Направление оптической оси совпадает с направлением коротких осей дискообразных молекулярных агрегатов. Фактически пленка представляет собой дискотический жидкий кристалл с “замороженной” структурой. Этот вывод подтверждает лабильности оп-

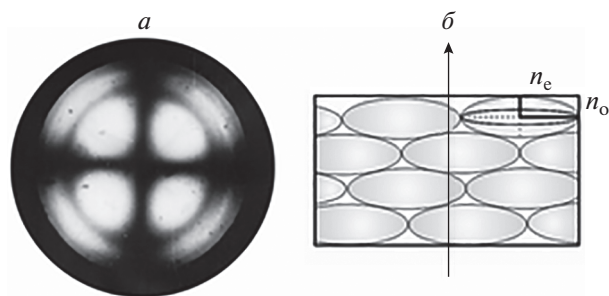


Рис. 2. *a* – Интерференционно-поляризационная коноскопическая картина полимерной пленки толщиной 50 мкм, полученная в поляризационном микроскопе. Максимальная анизотропия показателя преломления составила $\Delta n = n_o - n_e = 0.009$, где n_o и n_e – показатели преломления обыкновенного и необыкновенного луча соответственно; *б* – схематическое изображение направления оптической оси относительно надмолекулярных структур в объеме полимерной пленки.

тической оси при тангенциальных деформациях пленки. Возникающий при этом наклон оптической оси приводит к характерной деформации коноскопической картины, которая в недеформированном состоянии пленки выглядит как “мальтийский крест”.

Механизмы образования ассоциатов и поверхностных слоев ПДФ были рассмотрены в работе [10]. С применением методов квантово-химических расчетов, определены наиболее вероятные конфигурации макромолекул: линейная синдиотактическая и спиральная изотактическая. Данный результат указывает на то, что основная концентрация боковых фталидных группировок отвечающих за перенос носителей заряда [5–7] находится на поверхности полимерной пленки и на границах агрегатов в объеме.

Факт влияния надмолекулярных особенностей пленок ПДФ (при переходе от однородной глобулярной структуры к структуре с агрегатами макромолекул) на их электрофизические свойства прослеживается в появлении бистабильного переключения проводимости пленок толщиной менее 100 нм в структуре Металл1/Полимер/Металл2 [11], в аномальном увеличении подвижности носителей заряда на границе раздела пленок при уменьшении толщины верхней пленки менее 150 нм [7], в характере изменения энергий активации релаксации заряда от толщины пленки, полученной методом токов термостимулированной деполяризации [12], в магнитополевом поведении пленок толщиной 6–35 нм, расположенных между магнитными электродами [13] и т.д.

В заключение хотелось бы отметить, что электрофизические явления в области ультратонких толщин пленок ПДФ (<100 нм) требуют детального исследования. Возможно, что в данной об-

ласти полимерных пленок могут быть обнаружены новые уникальные электрофизические свойства с перспективой практического применения в органической электронике.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИОКТР АААА-А19-119022290052-9 при поддержке ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 годы” № 075-15-2019-1651.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Volz D.* // J. Photonics Energy. 2016. V. 6. № 2. P. 020901.
2. *Kang N.G., Byungjin C., Kang B.G. et al.* // Adv. Mater. 2012. V. 24. № 3. P. 385.
3. *Jansen R.* // Nature Mater. 2012. V. 11. P. 400.
4. *Lin W.P., Liu S.J., Tao G. et al.* // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 4. P. 570.
5. *Лачинов А.Н., Воробьева Н.В.* // УФН. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249; *Lachinov A.N., Vorob'eva N.V.* // Phys. Usp. 2006. V. 49. P. 1223.
6. *Гадиев Р.М., Лачинов А.Н., Корнилов В.М. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. № 11. С. 821; *Gadiev R.M., Lachinov A.N., Kornilov V.M. et al.* // JETP Lett. 2010. V. 90. № 11. P. 726.
7. *Гадиев Р.М., Лачинов А.Н., Карамов Д.Д. и др.* // ЖЭТФ. 2016. Т. 150. С. 168; *Gadiev R.M., Lachinov A.N., Karamov D.D. et al.* // JETP. 2016. V. 123. P. 149.
8. *Locklin J., Roberts M.E., Mannsfeld S.C. et al.* // J. Macromol. Sci. Polymer Rev. 2006. V. 46. № 1. P. 79.
9. *Карамов Д.Д., Корнилов В.М., Кульвелис Ю.В. и др.* // Изв. УНЦ РАН. 2016. № 1. С. 13.
10. *Байбулова Г.Ш., Галиев А.Ф., Жданов Э.Р. и др.* // Вест. Омск. ун-та. 2014. № 2. С. 46.
11. *Жеребов А.Ю., Лачинов А.Н., Геное Ж. и др.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. № 11. С. 46; *Zherebov A.Y., Lachinov A.N., Genoe J. et al.* // Techn. Phys. Lett. 2008. V. 34. № 6. P. 475.
12. *Ильясов В.Х., Карамов Д.Д., Лачинов А.Н. и др.* // Электрон., спин. и квант. процессы в молекул. и кристалл. системах. Сб. тез. докл. и сообщ. на Всерос. конф. (Уфа, 2019). С. 85.
13. *Шалыгина Е.Е., Харламова А.М., Макаров А.В. и др.* // ФТТ. 2018. Т. 60. № 9. С. 1693; *Shalygina E.E., Kharlamova A.M., Makarov A.V. et al.* // Phys. Sol. St. 2018. V. 60. № 9. P. 1737.