

УДК 538.9

DOI: 10.31040/2222-8349-2021-0-2-33-39

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ОБЛАСТЕЙ  
В СУБМИКРОННЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА**

© Д.Д. Карамов, А.Н. Лачинов, В.М. Корнилов

Полиарилефталиды, полимеры с широкой запрещенной зоной, становятся проводником тока с высокой электропроводностью, сопоставимой с проводимостью некоторых металлов, а при определенных дополнительных условиях и низкой температуре – даже сверхпроводником. Аналоги размерных эффектов такого вида можно обнаружить при анализе поведения нормальных металлов в контакте со сверхпроводниками – одно из проявлений известного эффекта близости. Однако сейчас неизвестно ни одного неорганического материала, который бы обладал столь широкими вариациями электронных свойств при относительно небольших внешних воздействиях на них. Кроме того, обращает на себя внимание разнообразие физических воздействий, приводящих к изменению проводимости полимерной пленки, – от влияния электрического и магнитного полей до влияния изменения электрохимического потенциала одного из контактирующих электродов. В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования локального переключения полимерной пленки, следствием которого явилось возникновение квазиодномерных проводящих структур наноскопических размеров. Образец представлял собой структуру типа «плоскость–зонд». Для создания проводящего состояния на локальном (точечном) участке полимерной пленки в качестве верхнего электрода используется острая медная игла. В исходном состоянии образец находится в диэлектрическом состоянии. Инициатором переключения пленки в проводящее состояние является поток заряженных ионов, созданных при микрозаряде. Места, в которых происходило переключение, были визуализированы методами атомно-силовой микроскопии. Показано, что толщина полимерной пленки влияет на процессы переключения полимерной пленки. Обсуждается модель протекания тока по проводящим каналам, сформированным по границам молекулярных агрегатов объема полимерной пленки.

Ключевые слова: тонкие пленки, надмолекулярная структура, полимеры, атомно-силовая микроскопия, переключение проводимости.

**Введение.** Эффекты электронного переключения наблюдались в разных классах объектов (халькогенидные стеклообразные полупроводники, аморфные пленки окислов, органические, в том числе полимерные материалы). Очевидна перспективность использования в электронике элементов, электрическим состоянием которых можно управлять. В то же время вопрос о механизме переноса заряда при переключении из низкопроводящего (НПС) в высокопроводящее состояние (ВПС) остается дискуссионным. Считается, что при переключении образца (микронная или субмикронная пленка) происходит шнурование тока, то есть образец становится электрически гетерогенным [1].

Одним из представителей органических материалов, в которых реализуется эффект переключения, является несопряженный полимер – полидифениленфталид [2], который обладает широкими вариациями электронных свойств при относительно небольших внешних воздействиях. Кроме того, обращает на себя внимание разнообразие физических воздействий, которые инициируют ВПС в тонких пленках полимера: приложенное давление, электрическое, магнитное поля, изменения электрохимического потенциала одного из контактирующих электродов и т.д. К примеру, в работе [3] было реализовано переключение полимерной пленки в ВПС при локальном воздействии электрического

КАРАМОВ Данфис Данисович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,  
e-mail: karamov\_danf@bk.ru

ЛАЧИНОВ Алексей Николаевич – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,  
e-mail: lachinov\_a@mail.ru

КОРНИЛОВ Виктор Михайлович – д.ф.-м.н., Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: kornilov@anrb.ru

поля. Однако поля переключения в данном случае близки к пробойным, что требует сильного ограничения тока переключения и затрудняет исследование электрофизических свойств канала. В работе [4] было показано, что при кратковременном облучении полимерной пленки полидифениленфталида на плоской кремниевой подложке ионами с энергией 4–6 кэВ возникает самоподдерживающаяся электронная эмиссия. Это свидетельствует об эффективном переносе электронов сквозь пленку, причем эмиссия происходит из отдельных центров.

Также известно, что на электрофизические свойства тонких пленок, изготовленных из органических электроактивных материалов, существенную роль оказывает надмолекулярная структура сформированной пленки. В работах [5, 6] представлена информация об изменении надмолекулярной организации пленок полидифениленфталида (ПДФ) в зависимости от толщины пленок и проявлении этих изменений в электрофизических свойствах тонких пленок. ПДФ относится к «умным» полимерам, изменяющим свою проводимость из диэлектрического в высокопроводящее (ВПС) состояние под действием внешнего воздействия. Таким образом, исходя из [5], на характеристики электронного переключения должны влиять толщина и надмолекулярная структура субмикронных пленок. Тем не менее информация об исследовании электронного переключения проводимости ультратонких пленок ПДФ в зависимости от толщины полимерной пленки ограничена. Отметим, что главным условием для возникновения и, соответственно, наблюдения электронных явлений является то, что полимерный материал должен быть изготовлен в виде пленки, толщина которой должна быть меньше глубины проникновения поверхностного заряда. Идея эксперимента основывалась на нескольких известных свойствах этого процесса. Во-первых, в результате переключения в полимерном материале возникают электропроводящие домены в форме квазиодномерных нитей, поперечные размеры которых по разным оценкам могут достигать нескольких десятков нанометров. Во-вторых, при бистабильном переключении высокая электропроводность сохраняется и при отсутствии внешнего воздействия на образец (эффект памяти). В-третьих, аномально низкое рассеяние носителей заряда в нитях, вследствие чего существует возможность локализации места выделения Джоулева тепла на участке по-

верхности, окружающей место контактирования проводящей нити с подложкой.

**Объект и методика исследования.** Исследуемый полимер из класса полигетероариленов – полидифениленфталид в обычном состоянии является диэлектриком, характеризующимся следующими электрофизическими и молекулярными параметрами: ширина запрещенной зоны  $\sim 4.3$  эВ, электронная работа выхода  $\sim 4.2$  эВ, электронное сродство  $\sim 2$  эВ, первый потенциал ионизации  $\sim 6.2$  эВ, молекулярная масса  $\sim 50\,000$  г/моль, средняя линейная длина молекулы  $\sim 150$  нм, дипольный момент бокового фрагмента  $\sim 4$  D [2, 6].

Локальное переключение полимерной пленки было инициировано путем сильной поляризации поверхности положительным зарядом с помощью ионного импульса. Схема эксперимента представлена на рис. 1. Электрофизические измерения проводились в вакууме ( $\sim 10^{-4}$  мм рт. ст.). Для ограничения величины максимального тока в момент переключения в измерительной цепи последовательно с образцом включалось балластное сопротивление, что позволяло варьировать и ограничивать предельную величину тока.

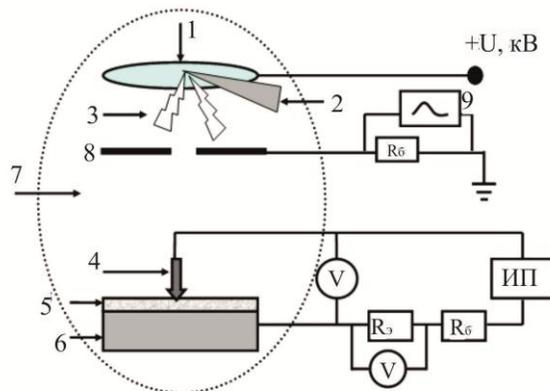


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной ячейки: 1 – анод; 2 – заземленный зонд; 3 – микроразряд; 4 – медный зонд; 5 – полидифениленфталид; 6 – нижний электрод; 7 – вакуум; 8 – диафрагма для оценки величины заряда; 9 – осциллограф

Исследуемый образец представлял собой структуру типа острие–плоскость, в которой полимерная пленка располагалась между двумя электродами существенно разной геометрии. В качестве нижнего электрода была выбрана полированная нержавеющая сталь. Полимерная пленка изготовлена методом центрифугирования на поверхности подложки из раствора в

циклогексаноне. Процесс изготовления происходил следующим образом: на предварительно очищенные подложки наносился 0.1–10% раствор полимера в циклогексаноне и распределялся равномерно по всей поверхности с помощью центрифуги при 2000 грм. Затем образцы выдерживались на воздухе при комнатной температуре в течение 45 мин. Окончательная сушка производилась при температуре 150°C в течение 30 мин в сушильном шкафу. При такой методике изготовления удается получить качественные полимерные пленки вплоть до толщин в несколько нанометров. В зависимости от концентрации растворов были получены пленки толщиной от 10 нм до 3 мкм.

Верхний электрод-зонд изготавливался из медной проволоки методом косого среза, с его помощью задавалось место формирования проводящего участка. При срезе происходит пластическая деформация проволоки в месте резки и обрыв ее под действием растягивающего усилия. В результате в месте разреза формируется вытянутое острие с неровным (рваным) краем с многочисленными выступами, один из которых и оказывается рабочим элементом зонда. Данная технология используется в изготовлении СТМ зондов практически во всех лабораториях и почти всегда обеспечивает гарантированное атомарное разрешение при СТМ исследованиях поверхности.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 2 представлена вольтамперная характеристика образца при воздействии микроразряда. Напряжение на образце плавно поднималось до 0.3 В, затем производился разряд. Разряд происходил в момент касания анода металлическим острием, после чего фиксировалось переключение образца. В такой системе регистрировалась вольт с участком отрицательного дифференциального сопротивления S-типа. На врезке показано, что после переключения ВАХ имеет омический вид. Оказалось, что воздействие микроразряда приводит к тому, что переключение происходит при напряжениях в десятые доли вольта. При этом эмиссии по всей поверхности, описанной в работе [4], не происходит. Таким образом, можно утверждать, что в системе металл/полимер/ металл (острый зонд), создаются все условия для возникновения единичного канала проводимости.

Для проверки предположения о возможном влиянии поверхностной проводимости был вы-

полнен контрольный эксперимент. Полимерная пленка была изготовлена на диэлектрической подложке, а заостренные электроды размещались на поверхности пленки на расстоянии 1 мм друг от друга. При этом наблюдается только небольшой нестабильный ток, протекающий по поверхности пленки в момент микроразряда. Однако изменение проводимости образца не происходит.

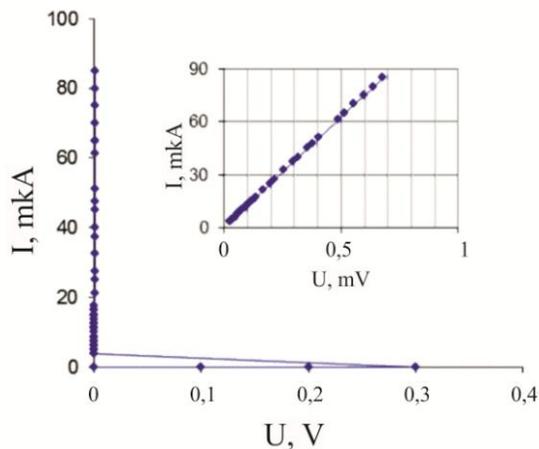


Рис. 2. Вольтамперная характеристика структуры металл/полимер/металлический зонд при микроразряде. На вставке – участок ВАХ после переключения пленки в ВПС. Толщина полимерной пленки 210 нм

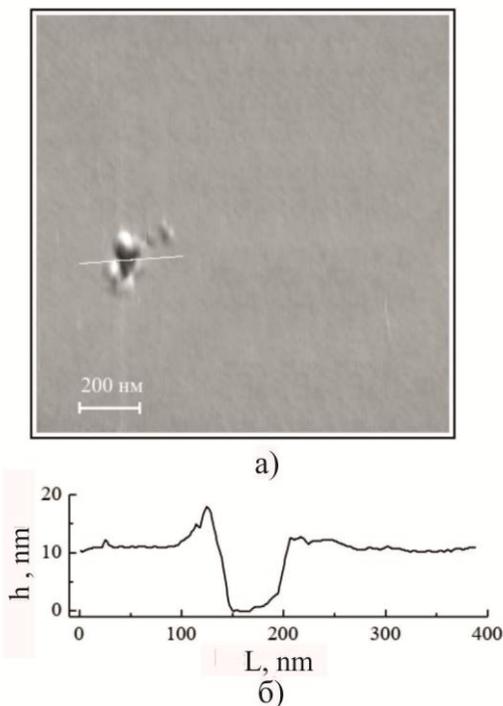


Рис. 3: а – АСМ-изображение морфологии участка поверхности пленки ПДФ (толщина 210 нм) со следами механического воздействия зондирующего электрода; б – профиль поверхности вдоль измерительной линии

После каждого поставленного эксперимента проводился контроль качества полимерных пленок в области механического контакта острого зонда с полимерной пленкой. На рис. 3 представлено АСМ-изображение поверхности образца, где черная точка – это результат механического контакта зонда с поверхностью полимерной пленки. Профили среза (рис. 3, б) позволили оценить максимальные геометрические размеры проводящего канала. При толщине полимерной пленки, которая задает длину канала, равную 210 нм, поперечный размер ямки равен  $40 \pm 5$  нм. Глубина ямки дает нам понять, что пленка деформирована, но не проколота. Контроль на наличие пробоя осуществлялся методом АСМ с проводящим зондом. Было установлено, что пленка находится в диэлектрическом состоянии и электрического пробоя не произошло.

Оценка удельного сопротивления отдельного канала проводимости в предположении, что проводимость происходила по всей площади контакта зонда с полимерной пленкой. Полученное значение оказалось равно 20 мОм·м.

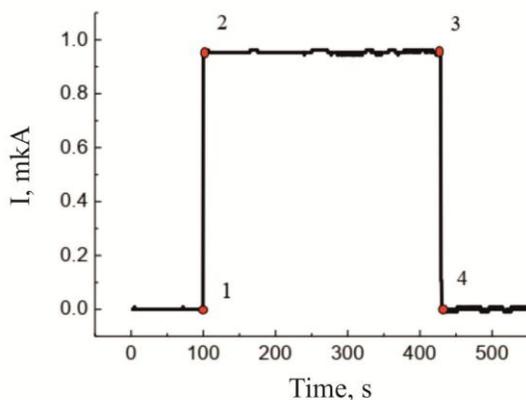


Рис. 4. Токовая осциллограмма процесса переключения микроразрядом субмикронной пленки ПДФ при постоянном приложенном напряжении в цепи 1 В (толщина образца 210 нм, балластное сопротивление 1.1 мОм). 1–2 – участок перехода в высокопроводящее состояние, соответствует моменту создания микроразряда; 3–4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

Особый интерес вызывает изменение проводимости структуры со временем. Высокая проводимость образца сохранялась от нескольких минут до нескольких часов, затем сопротивление образца скачкообразно изменялось из состояния с низким сопротивлением, в высокоомное состояние. Также в некоторых случаях наблюдался растянутый во времени переход образца из состояния с низким сопротивлением в высокоомное состоя-

ние. Типичная картина процесса переключения и релаксации показана на рис. 4. Изначально полимерная пленка находилась в диэлектрическом состоянии, затем, после создания микроразряда (1–2) прикосновением анода заземленным предметом, пленка ПДФ переходит в высокопроводящее состояние (2–3). После чего через некоторое время происходит релаксация (3–4) и пленка переходит в исходное диэлектрическое состояние.

На характеристики локального переключения микроразрядом в высокопроводящее состояние, как и в случае переключений инициированных другими внешними воздействиями, должна влиять толщина субмикронных пленок.

На рис. 5, а наглядно продемонстрировано зависимость минимальной энергии микроразряда, инициирующего ВПС в структуре металл/полимер/острый зонд, от толщины полимерной пленки. Толщины пленок составляли 90, 220 и 360 нм. Из данного графика зависимости можем утверждать, что чем толще полимерная пленка, тем заряд с большей энергией необходимо инициировать, чтобы пленка перешла в ВПС. Также было выявлено, что образец после переключения в ВПС через некоторое время самопроизвольно переходит в исходное диэлектрическое состояние. Зависимость среднего времени жизни проводящего канала от толщины субмикронной пленки представлено на рис. 5, б. Зависимость не линейная. Одной из причин, возможно, является возникновение большого числа каналов со стороны подложки, что приводит к более продолжительной жизни ВПС.

Однако при толщинах более 750 нм проявляются промежуточные стабильные состояния. Такие состояния являются доминирующими для образцов из пленок ПДФ, изготовленных из концентрации 10%, что соответствует толщине порядка 1.5 мкм (рис. 6). В промежуточных состояниях образец может находиться от единиц минут до нескольких часов. При этом, после инициализации микроразрядом, возникают ситуации с самопроизвольными переходами с состояния с низкой проводимостью в состояние с более высокой и наоборот. Переход между промежуточными состояниями также осуществляется скачкообразно.

На рис. 6 показана токовая осциллограмма процесса локального переключения. Первая релаксация после микроразряда возникает через 50 мин. Красная пунктирная линия – это уровень максимального тока при отсутствии образца. Минимальное сопротивление, которого достигает данный образец, равно 13 кОм.

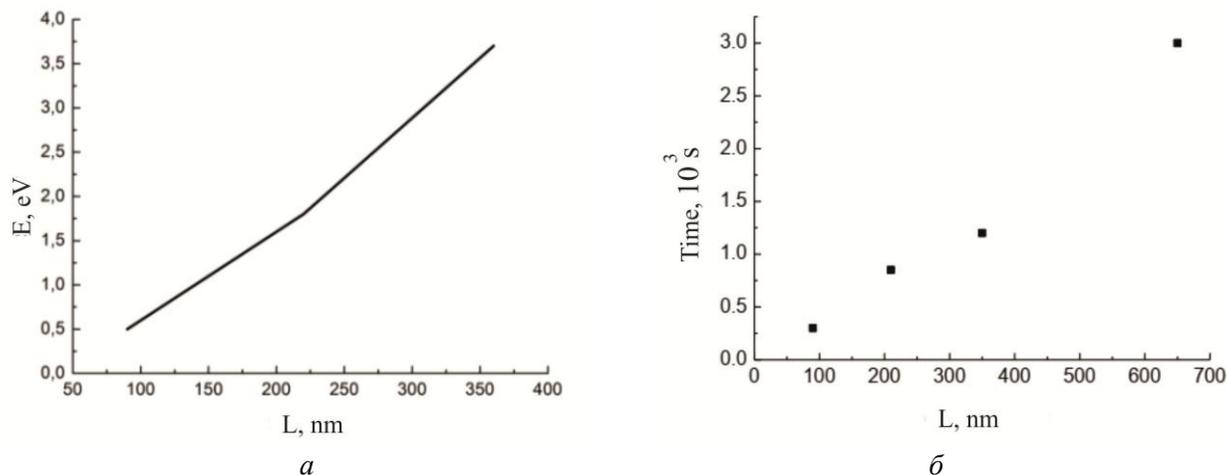


Рис. 5. График зависимости минимальной энергии микроразряда, необходимого для инициализации высокопроводящего состояния в структуре металл/полимер/зонд, от толщины полимерной пленки (а), зависимость среднего времени жизни проводящего канала от толщины субмикронной пленки (б)

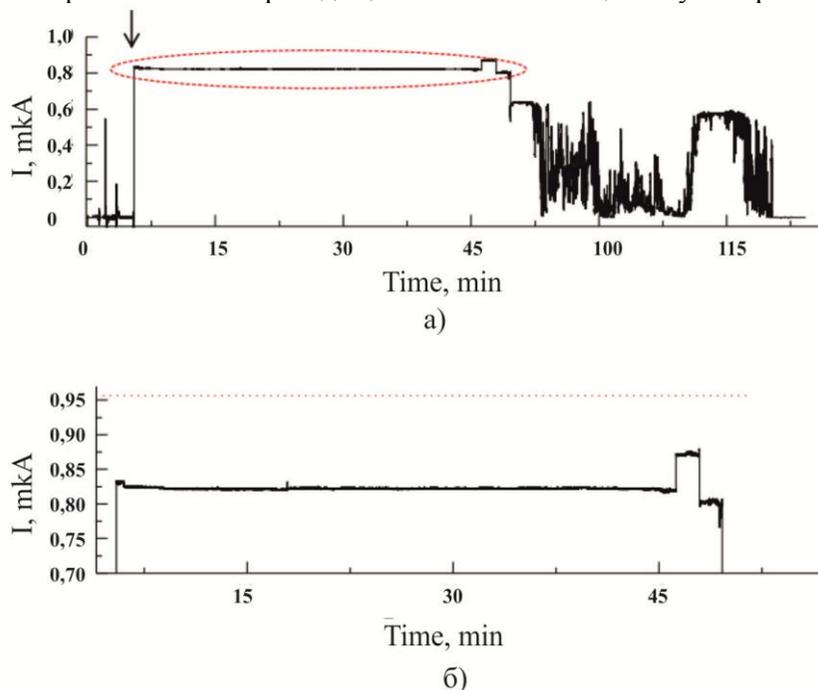


Рис. 6: а – токовая осциллограмма структуры металл/полимер/острый, стрелкой указан момент разряда. Толщина образца 1.5 мкм; б – увеличенное изображение выделенного участка осциллограммы

Для субмикронных пленок, изготовленных из 10% концентрации полимера, полного беспробойного переключения в высокопроводящее состояние с сопротивлением, близким к хорошим проводникам, обнаружить не удалось. В тех случаях, когда сопротивление структуры было близко к состоянию с высокой проводимостью, релаксация не происходила. Образец оставался постоянно в ВПС. При анализе данных образцов методами АСМ был установлен пробой полимерной пленки на месте контакта с острым зондом. Можно предположить, что с

увеличением толщины полимерной пленки отдельные каналы существуют не изолировано, а объединяются ближе к острiu.

**Заключение.** Таким образом, было установлено, что одно и то же внешнее воздействие вызывает не только электронную эмиссию электронов из полимерной пленки в вакуум [4], но создает условия для переключения полимерной пленки в ВПС. Следовательно, именно локальное переключение полимерной пленки является причиной возникновения электронной эмиссии

в структурах металл-полимер-вакуум и полупроводник-полимер-вакуум. Использование методики локального переключения в сочетании с методиками атомно-силовой микроскопии позволяют выйти на исследование электрофизических свойств отдельных проводящих каналов. Воздействие импульса положительных ионов не приводит к какой-либо деградации полимерной пленки по всей поверхности, в то время как значительно уменьшается напряжение переключения.

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. В работе [7] обсуждается модель с привлечением механизма прыжкового переноса носителей заряда по каналам проводимости, сформированным из кулоновских центров локализации. В качестве таких центров, как в случае и двумерной проводимости [6], рассматриваются фталидные фрагменты макромолекул ПДФ. Из данных квантово-химического моделирования [8] молекул ПДФ, состоящих из 9 мономерных звеньев, следует, что одной из наиболее выгодных конфигураций является спиральная изотактическая, которая при оптимизации сворачивается в клубок с развернутыми боковыми фталидными фрагментами наружу. Сопоставляя результаты этих работ с данными надмолекулярной структуры полимерных пленок, можно предположить, что наиболее вероятный путь протекания тока будет проходить по фталидным фрагментам, расположенным на внешней поверхности агрегатов макромолекул.

Данная модель позволяет объяснить увеличение времени жизни проводящего канала и релаксационный характер возврата в исходное диэлектрическое состояние субмикронных пленок полидифениленфталида. Можно утверждать, что с увеличением толщины полимерной пленки длина канала, как и количество всевозможных путей протекания тока, увеличивается. Соответственно, можно ожидать ситуации с различным сопротивлением проводящего канала и самопроизвольной сменой пути протекания тока.

*Работа выполнена при поддержке проекта «Зеркальные лаборатории» Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» и Башкирского государственного*

*педагогического университета им. М. Акмуллы. Электрофизические измерения проведены в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования (№ АААА-А19-119022290052-9) на оборудовании, входящем в ЦКП «Агидель».*

### Литература

1. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. Ч. 2. М.: Мир, 1984. 368 с.
2. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. Электроника тонких слоев широкозонных полимеров // УФН. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249–1266.
3. Ярыжнов А.М., Корнилов В.М., Лачинов А.Н. Формирование и визуализация наноскопических высокопроводящих областей в аморфной полимерной пленке // Ученые записки. 2009. С. 99–102.
4. Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Логинов Б.А., Беспалов В.А. Эмиссионные свойства планарной структуры кремний-полимер-вакуум // ЖТФ. 2009. Т. 79. № 5. С. 116–119.
5. Карамов Д.Д., Лачинов А.Н., Корнилов В.М. Связь структуры пленок полидифениленфталида с их физическими свойствами // Известия РАН. Серия физическая. 2020. Т. 84. № 5. С. 652–654
6. Карамов Д.Д., Корнилов В.М., Кульвеллис Ю.В., Набиуллин И.Р., Крайкин В.А., Ионов И.А. Исследование структуры перспективных полимерных материалов методами малоуглового рассеяния нейтронов и атомно-силовой микроскопии // Известия Уфимского научного центра РАН. 2016. № 1. С. 13–23.
7. Тамеев А.Р., Рахмеев Р.Г., Никитенко В.Р., Салихов Р.Б., Бунаков А.А., Лачинов А.Н., Ванников А.В. Влияние избыточного давления на дрейфовую подвижность носителей заряда в пленках полидифениленфталида // ФТТ. 2011. Т. 53. № 1. С. 182–186.
8. Калимуллина Л.Р., Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Жданов Э.Р., Галиев А.Ф., Байбулова Г.Ш. Квантово-химические исследования надмолекулярной структуры полидифениленфталида // Вестник Омского университета. 2014. № 2(72). С. 46–49.

### References

1. Kao K.C., Hwang W. Electrical transport in solids. Russian edition. Part 2. Moscow, Mir, 1984. 368 p.
2. Lachinov A.N., Vorobyeva N.V. Electronics of thin layers of wide-band polymers. Physics Uspekhi, 2006, vol. 49, no. 12, pp. 1223.
3. Yaryzhnov A.M., Kornilov V.M., Lachinov A.N. Formation and visualization of nanoscopic highly conductive regions in an amorphous polymer film. Uchenye zapiski, 2009, pp. 99–102.
4. Kornilov V.M., Lachinov A.N., Loginov B.A., Bepalov V.A. Emission properties of a silicon-

polymer-vacuum planar structure. *Tech. Phys.*, 2009, vol. 54, no. 5, pp. 719–722.

5. Karamov D.D., Lachinov A.N., Kornilov V.M. Relationship between the structure of polydiphenylenephthalide films and their physical characteristics. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2020, vol. 84, no. 5, pp. 524–526.

6. Karamov D.D., Kornilov V.M., Kulvelis Yu.V., Nabiullin I.R., Kraikin V.A., Ionova I.A. Investigation of the structure of promising polymeric materials by small-angle neutron scattering and atomic force microscopy. *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2016, no. 1, pp. 13–23.

7. Tameev A.R., Rakhmееv R.G., Nikitenko V.R., Salikhov R.B., Bunakov A.A., Lachinov A.N., Vannikov A.V. Effect of excessive pressure on the drift mobility of charge carriers in poly (diphenylenephthalide) films. *Fizika tverdogo tela*, 2011, vol. 53, no. 1, pp. 195–200.

8. Kalimullina L.R., Lachinov A.N., Kornilov V.M., Zhdanov E.R., Galiev A.F., Baibulova G.Sh. Quantum-chemical studies of the supramolecular structure of polydiphenylenephthalide. *Vestnik Omskogo universiteta*, 2014, no. 2 (72), pp. 46–49.

---

## STUDY OF NANOSIZED CONDUCTING REGIONS IN SUBMICRONIC POLYDIPHENYLENE PHTHALIDE FILMS

© D.D. Karamov<sup>1</sup>, V.M. Kornilov<sup>1</sup>, A.N. Lachinov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Molecule and Crystal Physics – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre  
of the Russian Academy of Sciences,  
151, prospekt Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

<sup>2</sup> Akmullah Bashkir State Pedagogical University  
3a, ulitsa Oktyabrskoy Revolutsii, 450008, Ufa, Russian Federation

Polyarylenephthalides (wide band gap polymers) become current conductors with high electrical conductivity comparable to that of some metals, and even superconductors given certain additional conditions and low temperature. Analogues of such dimensional effects can be found when analyzing the behaviour of normal metals in contact with superconductors, this being one of the manifestations of the known proximity effect. However, to date there is no inorganic material, which would possess such a wide range of electronic properties with relatively small external impacts on them. Besides, a noteworthy aspect is the diversity of physical factors resulting in a change of polymer film conductivity – from the influence of electric and magnetic fields to the effect of changing the electrochemical potential in one of the contact electrodes. This paper gives the results of experimental research on polymer film local switching, which has led to generation of nanosized quasi-one-dimensional conductive structures. The sample represents a structure of the "plane-probe" type. To create a conductive state at a local (punctate) region of the polymer film, we use a sharp copper needle as an upper electrode. Initially the sample is in the dielectric state. The flux of charged ions generated during a microdischarge triggers film switching into the conductive state. Places where switching occurs are visualized using atomic force microscopy. It is shown that the thickness of a polymer film affects the processes of its switching. Discussion is made on the model of current flowing through conductive channels formed along the borders of molecular aggregates within the polymer film volume.

Key words: thin films, supramolecular structure, polymers, atomic force microscopy, conductivity switching.