

УДК 538.9

DOI: 10.31040/2222-8349-2024-0-1-41-48

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ

© В.М. Корнилов, Д.Д. Карамов, А.Ю. Кохов, Е.О. Квашнина, И.П. Ильин, А.Р. Исламгулов

В настоящее время наблюдается возрастающий интерес к исследованию полимеров, находящихся в нанодисперсном состоянии. Поскольку полимерные материалы, как правило, являются гетерогенными системами с достаточно изменчивой поверхностью, верная оценка их химического строения, физических свойств и морфологии имеет большое научное и практическое значение. Полимерные наночастицы (ПНЧ) давно и успешно исследуются как наноразмерные коллоидные частицы, полученные из полимеров. Исследования ПНЧ наиболее интенсивно ведутся в области наномедицины, большой интерес исследователей вызывает возможное применение ПНЧ в области оптоэлектроники, фотоники, гаджетов, датчиков, сенсоров, новых нанокompозитов. Самостоятельную задачу представляет сопоставление свойств ПНЧ со свойствами объемного полимера, в том числе с особенностями его надмолекулярной структуры. Проведенные ранее исследования надмолекулярной структуры ПДФ позволили предположить, что перенос заряда в полимере при резистивном переключении происходит по сеткам межзеренных границ. В данной работе приведены результаты экспериментального исследования полимерных наночастиц на разных подложках методом атомно-силовой микроскопии. Определены основные метрологические параметры полимерных наночастиц, результаты сопоставлены с имеющимися данными о надмолекулярной структуре полимерных пленок. Продемонстрирована возможность использования методик атомно-силовой микроскопии для визуализации полимерных наночастиц на разных подложках. Методом АСМ с проводящим зондом было установлено, что в ряде случаев при агрегации наночастиц на металлической подложке реализуется перенос заряда по отдельным участкам нанометровых размеров. Проводящие каналы на токовом изображении имеют вид отдельных точек с высотой, соответствующей локально протекающему току. Установлено, что расположение наблюдаемых каналов хорошо соотносится с моделью проводимости по границам зерен надмолекулярной структуры полимера. Обсуждаются вопросы интерпретации токовых изображений полимерных наночастиц и физическая модель переноса заряда в полимерных наноструктурах. Работа выполнялась при поддержке проекта «Зеркальные лаборатории» Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» и внутривузовского гранта Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы.

Ключевые слова: полимерные наночастицы, тонкие полимерные пленки, надмолекулярная структура, атомно-силовая микроскопия с проводящим зондом, перенос заряда.

Введение. Полимерные наночастицы (ПНЧ) в последние годы интенсивно исследуются и используются в различных областях науки и техники. Простым преобразованием объемного полимера в наноразмерные частицы можно реализовать множество новых интересных свойств

без изменения состава исходного материала. Превращение полимера в полимерные наночастицы существенно влияет на физико-химические свойства, которые в итоге представляют ценность для различных направлений развития нанотехнологий. В современных нанотехноло-

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

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

КОХОВ Артем Юрьевич, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: artem.koxov@mail.ru

КВАШНИНА Екатерина Олеговна, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: kvashninaekaterina@yandex.ru

ИЛЬИН Илья Павлович, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: 33sergeigromov15727@mail.ru

ИСЛАМГУЛОВ Азамат Ринатович, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: islamgulov.azama00@gmail.com

гиях активно развиваются методы получения и диагностики нанодисперсных полимерных материалов, особенно те направления, которые связаны с биотехнологиями и медициной, а также с различными аспектами молекулярной электроники. Современное состояние исследований в области полимерных наночастиц описывается, например, в обзорах [1–3]. Одним из методов создания нанодисперсных частиц является метод добавления осадителя в раствор полимера. Суспензии полимерных наночастиц (ПНЧ) можно получить различной формы и размеров, вплоть до отдельных макромолекул, меняя концентрацию полимера в растворе [4]. При таком методе важно учитывать три типа взаимодействия: «полимер-растворитель», «полимер-полимер» и «полимер-подложка». Кроме того, при высаживании из раствора необходимо учитывать влияние подложки. Таким образом, конечная структура будет зависеть от соотношения величин энергии когезии между макромолекулами, энергии адгезии ПНЧ к подложке и влияния вида и концентрации растворителя.

Самостоятельный интерес представляет сопоставление свойств ПНЧ со свойствами объемного полимера, в том числе с особенностями его надмолекулярной структуры. В данной работе приведены результаты экспериментального исследования наночастиц полидифениленфталата (ПДФ). В субмикронных пленках ПДФ наблюдаются эффекты резистивного переключения, которые в настоящее время интенсивно исследуются [5]. Исследования надмолекулярной структуры ПДФ показали, что внутреннее строение пленок ПДФ обусловлено ассоциацией макромолекул в растворе [6]. При этом было выдвинуто предположение, что перенос заряда в полимере при резистивном переключении происходит по сеткам межзеренных границ [7, 8]. В связи с этим была поставлена задача получения наночастиц ПДФ и исследования их методами АСМ и АСМ с проводящим зондом, а также сопоставления полученных данных с результатами по исследованию надмолекулярной структуры субмикронных пленок ПДФ.

Объекты и методы. Полидифениленфталат имеет молекулярный вес $(50–80) \cdot 10^3$ в зависимости от условий синтеза. Полимер термостойкий – температура размягчения $\sim 440^\circ\text{C}$, температура начала разложения $\sim 450^\circ\text{C}$. Он растворим в традиционных органических рас-

творителях: хлороформе, метилендихлориде, циклогексаноне и т.д., что позволяет проводить его эффективную очистку от примесей [9]. Получение суспензии полимерных наночастиц проводилось последовательным осаждением из раствора в результате постадийного снижения растворяющей способности системы. Последовательное осаждение проводилось следующим образом: образец полимера растворяли в циклогексаноне и к получившемуся раствору постепенно добавляли осадитель (этанол), одновременно раствор тщательно перемешивали. Добавление осадителя проводилась до тех пор, когда даже небольшое его количество (1% общего объема раствора) вызывало помутнение, которое не исчезало при перемешивании.

В состав суспензии после фракционного осаждения входили циклогексанон (ЦГН), этанол и ПДФ. При попытке изготовить образцы из такой суспензии было установлено, что этанол испаряется быстрее циклогексанона, поэтому наночастицы начинают снова растворяться в циклогексаноне. С целью выведения ЦГН из суспензии была проведена процедура седиментации: в первую очередь проводилось осаждение 1 мл раствора ПДФ в ЦГН с 0.5 мл спирта на центрифуге, осаждение проводилось в течение двух минут со скоростью 1000 оборотов в минуту. Затем раствор промывался: аккуратно сливалась надосадочная часть, и добавлялся этанол до восстановления объема раствора. Пробирка с суспензией помещалась в ультразвуковую ванну на пять минут для интенсивного перемешивания. Такая процедура была проведена дважды. В итоге была получена суспензия, состоящая из двух фракций: в виде твердого осадка и в виде дисперсного раствора мелких частиц полимера в этаноле, который, в свою очередь, так же разделен на две части: мутную (в виде столбика) и прозрачную (надосадочную), что соответствует седиментационно-диффузионному равновесию в стабилизированной суспензии.

Для изучения полимерных наночастиц изготавливались образцы из прозрачной надосадочной части раствора на полированных подложках из нержавеющей стали. Капля суспензии наносилась на поверхность подложки, затем образцы высушивались на воздухе при комнатной температуре в течение 45 мин. Окончательное удаление растворителя производилось в сушильном шкафу при температуре 150°C в течение 30 мин.

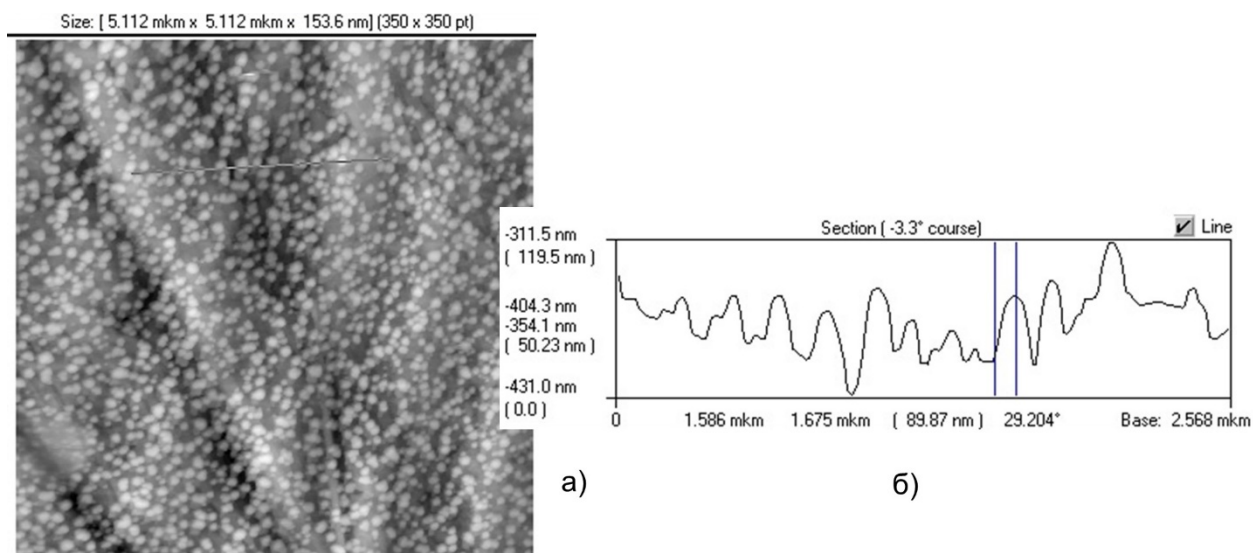


Рис. 1: *а* – АСМ-изображение полимерных наночастиц на поверхности нержавеющей стали (размер скана $5.1 \times 5.1 \times 0.153$ мкм); *б* – профиль сечения поверхности вдоль измерительной линии

Исследование полученных образцов производилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем мультимикроскопе СММ-2000Т в контактной моде. Режимы исследования электрических параметров осуществлены в формате комплекса дополнительных программных и аппаратных средств, которые подключаются к базовым системам микроскопа СММ-2000Т. Эта методика позволяет производить одновременное картографирование морфологии поверхности и регистрацию электрических неоднородностей в пленке полимера [10, 11]. В итоге одновременно с регистрируемой морфологией поверхности образца осуществляется снятие дополнительных карт, которые содержат информацию об электрических потенциалах или об электрической проводимости с локальностью снятия данных до единиц ангстрем. Была реализована стандартная однопроходная методика сканирования топографии в контактной моде с одновременным измерением тока, протекающего через кантилевер. При проведении эксперимента были использованы АСМ кантилеверы серии "GOLDEN" CSG10 с проводящим покрытием PtIr, предназначенные для работы в контактном режиме, производства фирмы NT-MDT. Кантилевер устанавливался на АСМ-столик микроскопа СММ-2000Т, имеющий электрическую развязку с корпусом прибора. Напряжение, которое подавалось на образец базовой системой микроскопа, управлялось из контрольной панели СТМ – режима в промежутке от -5 до $+5$ В с точностью до 1 мВ.

В каждой точке скана измерялся ток, в соответствии с величиной которого формировалась токовая карта (изображение, которое получается одновременно с базовым АСМ-изображением).

Эксперимент. На рис. 1, *а* представлено двумерное АСМ-изображение полимерных наночастиц на поверхности полированной нержавеющей стали. Видно большое количество частиц округлой формы, более или менее равномерно покрывающих поверхность подложки. С целью определения характерных размеров частиц были проанализированы данные профиля сечения поверхности (рис. 1, *б*). Наиболее вероятные значения высоты отдельной наночастицы находятся в диапазоне от 20 до 70 нм, на профиле измеренная высота составляет порядка 50 нм. Наиболее вероятные значения линейных размеров наночастиц составляют величину порядка 50–100 нм.

Исследования ПНЧ методом АСМ с проводящим зондом показали, что наночастицы в основном обладают диэлектрическими свойствами. В ряде случаев при наблюдении агрегации наночастиц на металлической подложке регистрировались токовые особенности в виде отдельных точек, расположенных в пределах агрегата наночастиц (рис. 2, *а, б*). На АСМ-изображении морфологии поверхности (рис. 2, *а*) виден агрегат наночастиц с размерами по латерали примерно 800×600 нм и наибольшей высотой 120 нм. Агрегат состоит из отдельных наночастиц размером 50–80 нм (данные, полученные из профи-

ля поверхности). На рис. 2, б представлено изображение того же участка, полученное в токовом режиме. При этом регистрируется своеобразный псевдорельеф, когда яркость элементов изображения пропорциональна силе протекающего тока. На изображении токовые особенности выглядят как яркие точки, на профиле поверхности этим точкам соответствуют острые пики. Анализ соответствующего профиля позволяет оценить конкретную величину тока, соответствующую элементу изображения. Величина тока, измеренная в одном из пиков профиля, составила 72.58 нА, поперечник проводящего канала порядка 35 нм. Видно также, что яркие точки, соответствующие локально протекающему току, группируются в более или менее дискретные пятна. Отметим также, что места протекания тока наблюдаются только в пределах агрегата полимерных наночастиц в то время, как на металлической подложке токовые особенности не регистрируются. Отчетливого совпадения токовых и морфологических особенностей не наблюдается, но размер округлых объектов хорошо коррелирует с размерами индивидуальных наноча-

стиц. Отметим также, что места протекания тока наблюдаются только в пределах агрегата полимерных наночастиц в то время, как на металлической подложке токовые особенности не регистрируются.

На рис. 3 представлено увеличенное токовое изображение участка поверхности рис. 2, б (двумерное изображение, профиль поверхности и трехмерное представление). Линейные размеры конкретной наночастицы составляют 50–60 нм, величина тока, протекающего через элемент изображения, определенная по профилю, составляет 46.4 нА. Трехмерное представление позволяет детализировать строение проводящего участка. При движении зонда по поверхности образца в момент, когда проводящий зонд касается проводящей полимерной наночастицы, наблюдается резкий рост величины измеряемого тока (от 10–20 рА до десятков и сотен нА). Затем в пределах участка, соответствующего наночастице, наблюдаются флуктуации тока, выглядящие на токовом изображении, как острые выбросы, находящиеся очень близко друг к другу.

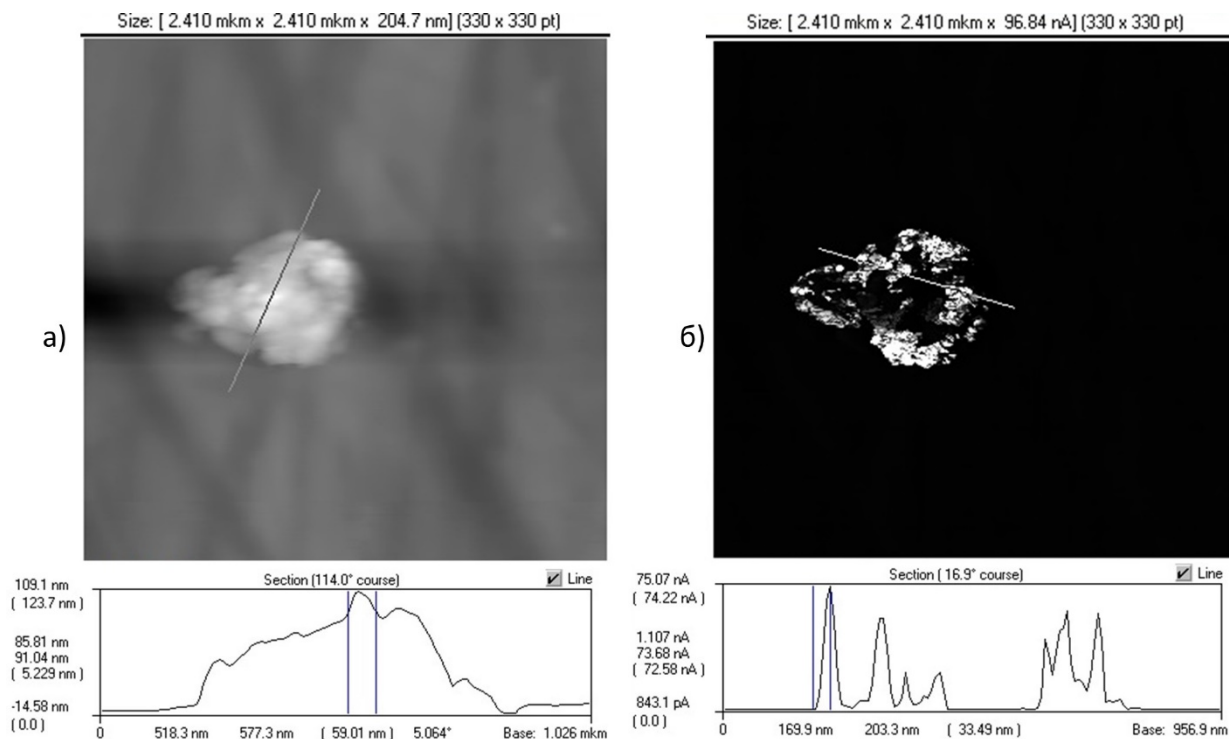


Рис. 2. Изображение одного и того же участка поверхности образца, полученное при использовании разных режимов регистрации: *а* – АСМ-изображение при поддержании постоянной силы взаимодействия кантилевера с образцом (размер скана 2.41μм×2.41μм×204.7нм); *б* – токовое изображение при поддержании постоянной силы взаимодействия (размер скана 2.41μм×2.41μм×96.84 нА)

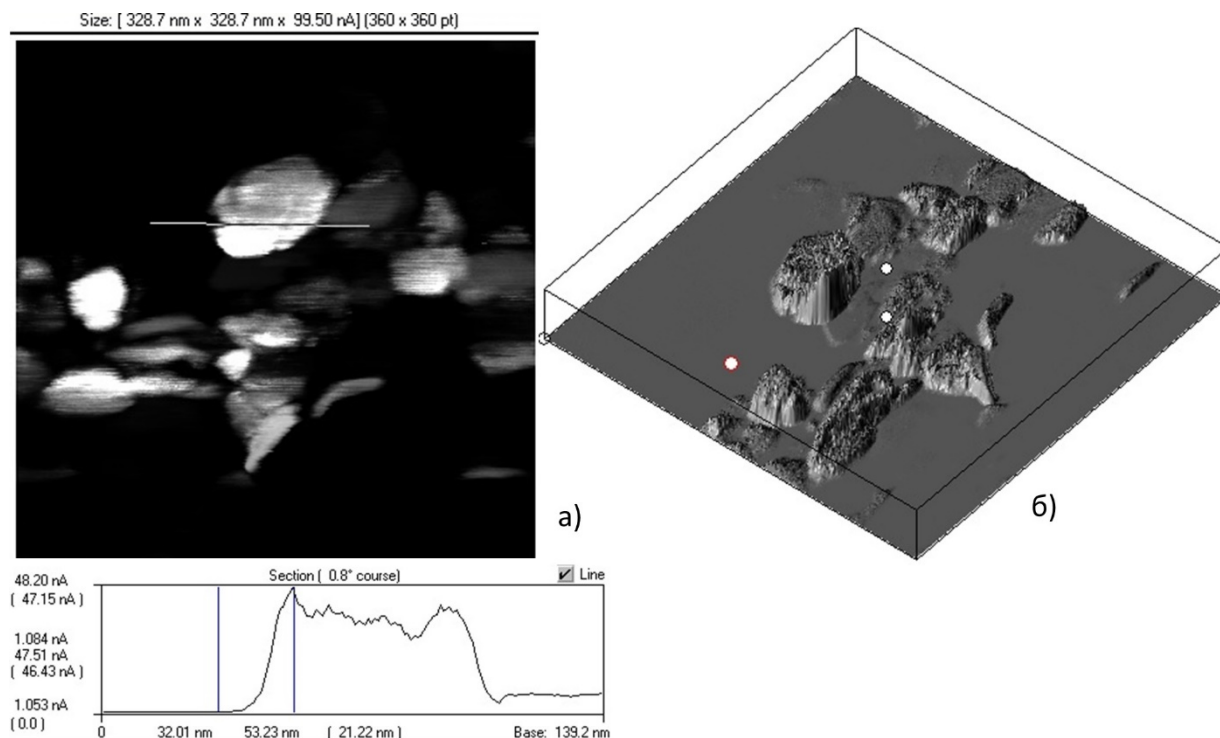


Рис. 3. Увеличенное изображение участка поверхности образца, представленного на рис. 2: *a* – двумерное токовое изображение и профиль при поддержании постоянной силы взаимодействия кантилевера с образцом (размер скана 328.7нм×328.7нм×99.5нА); *б* – трехмерное представление изображения рис. 3, *a*

Обсуждение результатов. Логично предположить, что форма и размеры наночастиц полимера обусловлены свойствами исходного раствора. Как известно, отдельные невзаимодействующие друг с другом макромолекулы полимера могут присутствовать только в сильно разбавленных растворах [12]. 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. Наличие таких ассоциатов (элементов надмолекулярной структуры) в твердых полимерных пленках было описано в работах [6, 7]. Результаты, полученные в данной работе (рис. 1), указывают на то, что полимерные наночастицы, нанесенные на нержавеющую сталь, имеют округлую форму с диаметром порядка 50–100 нм и высотой порядка 50 нм. Эти данные хорошо согласуются с результатами работ [6, 7], в соответствии с которыми ассоциаты макромолекул являются сфероидами с большой осью порядка 100 нм и малой осью порядка 20 нм.

Изображение в токовом режиме (рис. 2, *б*) представляет собой двумерное распределение величины протекающего тока для всего массива

исследованных точек поверхности. Токвые особенности удалось достоверно зарегистрировать только в тех случаях, когда происходит агрегация наночастиц. При малых увеличениях особенности на изображении имеют вид острых пиков, высота которых соответствует величине протекающего тока. Аналогичные результаты были представлены в работе [8] при исследовании деформированных полимерных пленок. Тот факт, что токовые особенности наблюдаются в пределах полимерного образца, но не наблюдаются на металлической подложке, связан, по видимому, с особенностями методики наблюдения и регистрации при использовании метода АСМ с проводящим зондом. В работе [13] было показано, что при работе в режиме поддержания постоянной силы взаимодействия кантилевера с образцом ни на полимере, ни на металле токовые особенности не регистрируются. Можно предположить, что на поверхности металла в результате механической обработки и взаимодействия с атмосферой формируется тонкий слой, обладающий диэлектрическими свойствами. Сила взаимодействия кантилевера с образцом в данном эксперименте составляла 10 нН, и этого оказалось недостаточно для создания электрического контакта. Режим работы

с неконтролируемой силой прижима кантилевера к образцу позволяет пронаблюдать в области контакта с чистым металлом токопроводящие каналы в виде ярких точек, в то время как на полимере токовые особенности не регистрируются. Кроме того, при работе в режиме неконтролируемой силы прижима полимерные образцы начинают деформироваться при взаимодействии кантилевера с образцом. Описанные в данной работе острые пики, которые группируются в округлые объекты (рис. 3, б), являются местами локального переноса заряда (проводящими каналами). Такие пики являются типичными для токовых изображений любой проводящей поверхности, они наблюдаются в том числе на металле и на кремнии при условии обеспечения электрического контакта.

Таким образом, установлено, что при исследовании полимерных наночастиц на металлической подложке могут быть зарегистрированы агрегаты ПНЧ, электропроводность которых существенно выше, чем электропроводность металлической подложки. Зарегистрированные токовые особенности имеют вид острых пиков, ток в которых достигает сотен нА, а наименьшее поперечное сечение пиков порядка единиц нанометров. Как видно из рис. 3, токовые пики могут группироваться в проводящие области, форма и линейный размер которых коррелируют с размерами отдельных ПНЧ. Для интерпретации полученных изображений предлагается следующая модель. По крайней мере, в некоторых случаях регистрируется двумерная проводимость по поверхности отдельного ассоциата (наночастицы). При регистрации токового изображения проводящая поверхность ассоциата выглядит как плотная совокупность токовых пиков, близких по величине тока. При этом ток в пиках не зависит от кривизны поверхности наночастицы, поэтому на изображении мы видим объект типа цилиндра, у которого верхняя часть выглядит приблизительно плоской поверхностью (рис. 3, а, б). В результате можно утверждать, что зарегистрированы наночастицы, обладающие поверхностной проводимостью (крупные объекты на рисунке). Каналы малого размера вполне можно сопоставить с проводящими участками на границах между наночастицами.

Можно предположить, что для возникновения участков с высокой проводимостью необходимо выполнение следующих условий. Во-первых, необходимо наличие в полимере надмолекулярной структуры, способствующей ди-

польному упорядочению на межзеренных границах. В пределах интерфейса, существующего на границах раздела структурных элементов надмолекулярной структуры, образуется слой, обладающий аномально высокой проводимостью, которая возникает за счет двумерной электронной системы [8, 14]. Во-вторых, необходимо формирование проводящих мостиков в пределах интерфейса (потенциального барьера) металл-полимер, которые обеспечивают электрический контакт между металлической подложкой и сеткой проводящих каналов в объеме полимерного слоя. Сочетание таких условий можно представить следующим образом.

При формировании полимерной пленки из раствора фиксируется ассоциатная структура, причем границы между ассоциатами являются интерфейсами между полимерными поверхностями с преимущественной ориентацией дипольных моментов. Аналогичная ситуация реализуется и при агрегации полимерных наночастиц, которые представляют собой индивидуальные ассоциаты.

Ранее, в работе [15], была предложена модель переноса заряда в пленке ПДФ по области глубоких электронных локализованных состояний, расположенных вблизи уровня Ферми (рис. 4, а). Авторы исходили из того факта, что в качестве транспортного слоя исследуемых структур использовался широкозонный полимер, в котором возможен переход из диэлектрического в высокопроводящее состояние. Применение широкозонного полимера не позволяет объяснить рассчитанные значения энергий активации надбарьерным переносом заряда, так как высота барьера в этом случае должна составлять 1–2 эВ. По-видимому, барьеры формируются на границе металл-полимер таким образом, что их высота определяется не соотношением между работой выхода металла и энергией электронного сродства полимера, а разницей между энергией уровня Ферми контактирующего электрода и энергией ловушечных уровней, образующихся вблизи середины запрещенной зоны полимера. Именно по этой зоне ловушечных состояний и происходит транспорт заряда. Взаимодействие инжектированного заряда с макромолекулой полимера приводит к увеличению поляризуемости фрагмента макромолекулы. При этом возникает неустойчивое состояние полимера с большей диэлектрической проницаемостью, которое через некоторое время релаксирует с последующим переходом электрона на более глубокие ловушки. В результате этого процесса в запрещенной зоне полимер-

ной пленки вблизи уровня Ферми может быть образована узкая область ловушечных состояний.

Заключение. В ходе работы было проведено экспериментальное исследование полимерных наночастиц методами АСМ и АСМ с проводящим зондом. Определены основные метрологические параметры полимерных наночастиц, результаты сопоставлены с имеющимися данными о надмолекулярной структуре субмикронных полимерных пленок. Удалось визуализировать электропроводящие каналы нанометровых размеров в агрегатах полимерных наночастиц на металлической подложке. Методы атомно-силовой микроскопии с проводящим зондом позволили определить линейные размеры проводящих каналов и величину тока в каналах. Установлено, что при увеличении масштаба изображения меняется форма наблюдаемых токовых особенностей. Одновременное наблюдение мест протекания тока и морфологии агрегата полимерных наночастиц позволило использовать для описания эффекта модели формирования проводящего интерфейса на границе полимерных диэлектриков. Описанные результаты позволили дополнить и конкретизировать предложенную ранее модель переноса заряда в пленке ПДФ по области глубоких электронных локализованных состояний, расположенных вблизи уровня Ферми.

Работа выполнялась при поддержке проекта «Зеркальные лаборатории» Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» и внутривузовского гранта Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы.

Литература

1. Chandan Adhikari. Polymer nanoparticles – preparations, applications and future insights: a concise review // Polymer-plastics technology and materials. 2021. V. 60. P. 1996–2024.
2. Prasad Rao, Kurt E. Geckeler. Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters // Progress in Polymer Science. 2011. V. 36. P. 887–913.
3. Carina I.C. Crucho, Maria Teresa Barros. Polymeric nanoparticles: A study on the preparation variables and characterization methods // Materials Science and Engineering C. 2017. V. 80. P. 771–784.
4. Фракционирование полимеров / под ред. М. Кантова; пер. с англ. под ред. Н.С. Наметкина и А.Д. Литмановича. М.: Мир, 1971. 444 с.
5. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. Электроника тонких слоев широкозонных полимеров // УФН. 2006. Т. 176. 1249 с.

6. Карамов Д.Д., Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Крайкин В.А., Ионова И.А. Атомно-силовая микроскопия субмикронных пленок электроактивного полимера // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 7. С. 124–129.

7. Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Карамов Д.Д., Набиуллин И.Р., Кульвелис Ю.В. Надмолекулярная структура тонких пленок электроактивного полимера // ФТТ. 2016. Т. 58. № 5. С. 1030–1035.

8. Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Юсупов А.Р. Визуализация проводящих каналов в полимерных слоях методом атомно-силовой микроскопии с проводящим зондом // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 10. С. 1560–1565.

9. Виноградова С.В., Васнев В.А., Выгодский Я.С. Кардовые полигетероарилены. Синтез, свойства и своеобразие // Успехи химии. 1996. V. 65. 266 с.

10. Trapatseli M., Carta D., Regoutz A., Khiat A., Serb A., Gupta I., and Prodromakis T. Conductive Atomic Force Microscopy Investigation of Switching Thresholds in Titanium Dioxide Thin Films // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 11958–11964.

11. Deleruyelle D., Dumas C., Carmona M., Muller C., Spiga S., Fanciulli M. Direct Observation at Nanoscale of Resistance Switching in NiO Layers by Conductive-Atomic Force Microscopy // Applied Physics Express. 2011. V. 4. P. 051101.

12. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. 344 с.

13. Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Байгуллин З.Х., Оразова С.Б. Исследование локальных электрофизических свойств ультратонких полимерных пленок // Известия Уфимского научного центра РАН. 2021. № 2. С. 45–50.

14. Yusupov A.R., Gadiev R.M., Lachinov A.N., Kornilov V.M., Kalimullina L.R., Galiev A.F., Mohammadamin Kian, Salazkin S.N. Effect of polymer structure on the transport properties along the polymer/polymer interface // Synthetic Metals. 2021. V. 274. P. 116733.

15. Салихов Р.Б., Лачинов А.Н., Рахмеев Р.Г. О механизмах проводимости в гетероструктурах кремний–полимер–металл // ФТП. 2007. Т. 41. Вып. 10. С. 1182–1186.

References

1. Chandan Adhikari. Polymer nanoparticles – preparations, applications and future insights: a concise review // Polymer-plastics technology and materials, 2021, vol. 60, pp. 1996–2024.
2. Prasad Rao, Kurt E. Geckeler. Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters // Progress in Polymer Science, 2011, vol. 36, pp. 887–913.
3. Carina I.C. Crucho, Maria Teresa Barros. Polymeric nanoparticles: A study on the preparation variables and characterization methods // Materials Science and Engineering C., 2017, vol. 80, pp. 771–784.
4. Fraktsionirovanie polimerov / pod red. M. Kantova; per. s angl. pod red. N.S. Nametkina i A.D. Litmanovicha. Moskva: Mir, 1971. 444 p.

5. Lachinov A.N., Vorob'eva N.V. Elektronika tonkikh sloev shirokozonnnykh polimerov // UFN, 2006, vol. 176, 1249 p.
6. Karamov D.D., Kornilov V.M., Lachinov A.N., Kraykin V.A., Ionova I.A. Atomno-silovaya mikroskopiya submikronnykh plenok elek-troaktivnogo polimera // ZhTF, 2016, vol. 86, no. 7, pp. 124–129.
7. Kornilov V.M., Lachinov A.N., Karamov D.D., Nabiullin I.R., Kul'velis Yu.V. Nadmolekulyarnaya struktura tonkikh plenok elektroaktivnogo polimera // FTT, 2016, vol. 58, no. 5, pp. 1030–1035.
8. Kornilov V.M., Lachinov A.N., Yusupov A.R. Vizualizatsiya provodyashchikh kanalov v polimernykh sloyakh metodom atomno-silovoy mikroskopii s provodyashchim zondom // ZhTF, 2021, vol. 91, no. 10, pp. 1560–1565.
9. Vinogradova S.V., Vasnev V.A., Vygodskiy Ya.S. Kardovye poligeteroarileny. Sintez, svoystva i svoeobrazie // Uspekhi khimii, 1996, vol. 65, 266 p.
10. Trapatseli M., Carta D., Regoutz A., Khiat A., Serb A., Gupta I., and Prodromakis T. Conductive Atomic Force Microscopy Investigation of Switching Thresholds in Titanium Dioxide Thin Films // J. Phys. Chem. C., 2015, vol. 119, pp. 11958–11964.
11. Deleruyelle D., Dumas C., Carmona M., Muller C., Spiga S., Fanciulli M. Direct Observation at Nanoscale of Resistance Switching in NiO Layers by Conductive-Atomic Force Microscopy // Applied Physics Express, 2011, vol. 4, 051101 p.
12. Lipatov Yu.S. Kolloidnaya khimiya polimerov. Kiev: Naukova dumka, 1984, 344 p.
13. Kornilov V.M., Lachinov A.N., Baygutlin Z.Kh., Orazova S.B. Issledovanie lokal'nykh elektrofizicheskikh svoystv ul'tratonkikh polimernykh plenok // Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN, 2021, no. 2, pp. 45–50.
14. Yusupov A.R., Gadiev R.M., Lachinov A.N., Kornilov V.M., Kalimullina L.R., Galiev A.F., Mohammadamin Kian, Salazkin S.N. Effect of polymer structure on the transport properties along the polymer/polymer interface // Synthetic Metals, 2021, vol. 274, 116733 p.
15. Salikhov R.B., Lachinov A.N., Rakhmееv R.G. O mekhanizmakh provodimosti v geterostrukturakh kremniy–polimer–metall // FTP, 2007, vol. 41, iss. 10, pp. 1182–1186.

PREPARATION AND STUDY OF POLYMER NANOPARTICLES

© V.M. Kornilov¹, D.D. Karamov², A.Yu. Kokhov¹, E.O. Kvashnina¹, I.P. Ilyin¹, A.R. Islamgulov¹

¹ Akmulla Bashkir State Pedagogical University
3a, ulitsa Oktyabrskoy Revolyutsii, 450008, Ufa, Russian Federation

² 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

Currently, there is an increasing interest in the study of polymers in a nanodisperse state. Since polymer materials, as a rule, are heterogeneous systems with a sufficiently variable surface, a correct assessment of their chemical structure, physical properties and morphology is of great scientific and practical importance. Polymer nanoparticles (PNPs) have been successfully studied for a long time as nanoscale colloidal particles obtained from polymers. Research on HDPE is most intensively conducted in the field of nanomedicine, and the possible application of HDPE in the field of optoelectronics, photonics, gadgets, sensors, sensors, and new nanocomposites is of great interest to researchers. An independent task is to compare the properties of the HDPE with the properties of a bulk polymer, including the features of its supramolecular structure. Previous studies of the supramolecular structure of PDFs have suggested that charge transfer in the polymer during resistive switching occurs along the grids of intergranular boundaries. This paper presents the results of an experimental study of polymer nanoparticles on different substrates by atomic force microscopy. The main metrological parameters of polymer nanoparticles were determined, the results were compared with the available data on the supramolecular structure of polymer films. The possibility of using atomic force microscopy techniques to visualize polymer nanoparticles on different substrates has been demonstrated. Using the AFM method with a conductive probe, it was found that in some cases, during the aggregation of nanoparticles on a metal substrate, charge transfer is realized along separate nanometer-sized sections. The conducting channels in the current image have the form of separate points with a height corresponding to the locally flowing current. It was found that the arrangement of the observed channels correlates well with the model of conductivity along the grain boundaries of the supramolecular structure of the polymer. The issues of interpretation of current images of polymer nanoparticles and the physical model of charge transfer in polymer nanostructures are discussed. The work was carried out with the support of the Mirror Laboratories project of the National Research University Higher School of Economics and an intra-university grant from the Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla.

Keywords: polymer nanoparticles, thin polymer films, supramolecular structure, atomic force microscopy with a conductive probe, charge transfer.