

УДК 621.315.61

ПОВЕРХНОСТНОЕ ДИПОЛЬНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ СУБМИКРОННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА

© 2015 г. Д. Д. Карамов^{1,3}, Д. А. Киселев², М. Д. Малинкович²,
В. М. Корнилов¹, А. Н. Лачинов^{1,3}, Р. М. Гадиев¹

¹Башкирский государственный педагогический университет им. Акмуллы,
ул. Октябрьской революции, д. 3а, Уфа, 450000, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

³ФГБУ Уфимский научный центр РАН,
просп. Октября, д. 71, Уфа, 450054, Россия

Рассмотрена проблема поверхностного дипольного упорядочения тонких полимерных слоев в нанометровой области толщин. Экспериментально исследованы субмикронные диэлектрические пленки электроактивного полимера полидифениленфталида, в состав молекул которого входят боковые фталидные группы с относительно большим дипольным моментом. Интерес к данному полимеру вызван аномально высокой проводимостью границы раздела полимер—полимер. Ранее этот эффект связывали с возможным поверхностным упорядочением фталидных групп. Используя методы сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика, исследована поверхность субмикронных пленок, созданных методом центрифугирования. Обнаружено проявление спонтанной поляризации, указывающей на наличие упорядочения диполей. Для определения объемного и поверхностного вклада в поляризацию пленок, исследованы процессы поляризации и релаксации в образцах разной толщины. Установлено, что при уменьшении толщины возрастает сигнал пьезоэлектрического отклика и электрически формируемые домены приобретают идеальную радиальную форму. Это является подтверждением того, что преобладающий вклад в ориентационные процессы вносят поверхностные слои полимерной пленки. Обнаружено переключение поляризации, проявляющееся в смене контраста сигнала пьезоотклика при приложении поля различной полярности. Наличие таких поверхностных явлений привлечено для объяснения уникальных электронных свойств границ раздела полярных органических диэлектриков.

Ключевые слова: тонкие пленки, поверхность, поляризация, полидифениленфталит, дипольное упорядочение.

Введение

Свойства и особенности двухмерных сегнетоэлектриков, как и возможность существования сегнетоэлектрической фазы в наноразмерной области, в последнее время привлекают большое внимание исследователей [1, 2]. В практическом плане этот интерес обусловлен возможностью создания эффективных элементов энерго-независимой памяти [3]. Важный вклад в решение этой проблемы был сделан в работе [4], в которой теоретически и экспериментально было доказано существование поверхностного сегнетоэлектрического перехода первого рода в пленках Лэнгмюра—Блоджетт полимера поливинилиденфторида (PVDF) и его сополимерах. Развитие этих работ позволило утверждать, что сегнетоэлектрические свойства реализуются в наноразмерных областях, вплоть до критического размера зародыша сегнетоэлектрического домена (1–10 нм) [2]. В приповерхностных полимерных слоях возможно проявление сегнетоэлектрического упорядочения вследствие «ком-

промисса» между энергией межмолекулярного взаимодействия и поверхностной энергией. При формировании полимерных пленок поверхность оказывает ориентирующее воздействие на макромолекулы или их структурные звенья, находящиеся на границе раздела. Следовательно, граница раздела и область полимерного материала, прилегающая к этой границе, могут обладать отличными от объемного материала свойствами. В последнее время появилось много работ, посвященных изучению аномальных электронных свойств, наблюдаемых вдоль границ раздела двух диэлектриков, в том числе и полимерных [5, 6]. Одним из условий возникновения такого рода свойств вдоль границы раздела считается наличие дипольных молекулярных групп в составе материала. В частности, в работе [7] описаны необычные электрофизические свойства границы раздела полимер—полимер. Для объяснения эффекта авторы использовали предположение о наличии спонтанной поляризации поверхностного слоя полимерной пленки, вызванной дипольным

Карамов Данфис Данисович^{1,3} — karamov_danf@bk.ru; Киселев Дмитрий Александрович² — dm.kiselev@gmail.com; Малинкович Михаил Давыдович² — malinkovich@yandex.ru; Корнилов Виктор Михайлович¹ — kornilov@anrb.ru; Лачинов Алексей Николаевич^{1,3} — lachinov@anrb.ru; Гадиев Радик Мансафович¹ — gadiev.radik@gmail.com

упорядочением. В исследованном полимере полидифениленфталиде (ПДФ) боковой группой является фталидная группа, которая и может быть ориентирована относительно поверхности пленки. Авторы считают, что поверхность полимерной пленки сформирована из упорядоченных по отношению к поверхности боковых групп полимера. Однако до сих пор данные утверждения экспериментально не подтверждены.

Цель работы — проведение прямых исследований поверхностной поляризации пленок ПДФ при помощи методик силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП). Методика СМП широко применяется для определения сегнетоэлектрических свойств тонких пленок. Она позволяет выявлять направление вектора поляризации, исследовать кинетику локального переключения поляризации и обладает рядом других возможностей [8, 9].

Образцы и методы исследования

Исследуемый полимер из класса полигетероариленов — ПДФ, получен методом поликонденсации псевдохлорангидридов ароматических α -кетокислот по механизму реакции электрофильного замещения. Структурная формула молекулы представлена на рис. 1. В обычном состоянии ПДФ является диэлектриком, характеризующимся следующими электрофизическими и молекулярными параметрами:

- ширина запрещенной зоны ~4,3 эВ;
- электронная работа выхода ~4,2 эВ;
- электронное сродство ~2 эВ;
- первый потенциал ионизации ~6,2 эВ [10];
- молекулярная масса ~50 000 г/моль;
- средняя линейная длина молекулы ~150 нм;
- дипольный момент бокового фрагмента ~5,6 Д

[11].

Для проведения исследований образцы изготавливали на подложках из полированной нержавеющей стали методом центрифугирования из растворов полимера в циклогексаноне. Процесс изготовления происходил следующим образом. На предварительно очищенные подложки наносили 0,1—15 % (вес.) раствор полимера в циклогексаноне методом центрифугирования. Затем образцы выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение 45 мин. Окончательную сушку проводили при температуре 150 °С 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.

Исследования с помощью контактной методики атомно-силовой микроскопии (АСМ) показали, что поверхности изготовленных образцов однородные, гладкие, с шероховатостью, сравнимой с шероховато-

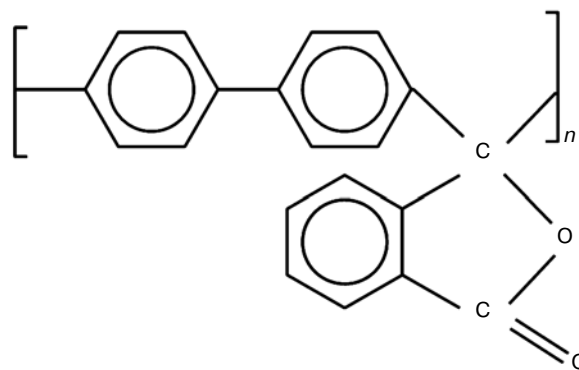


Рис. 1. Структурная формула полидифениленфталата

Fig. 1. Structural Formula of Polydiphenylterephthalate

стью подложек, на которые они были нанесены. При толщине менее 300 нм полимерная пленка хорошо воспроизводит поверхность подложки, что говорит об однородности по толщине полученных образцов.

Поляризацию полимерных образцов исследовали методом СМП с помощью сканирующей зондовой нанолaborатории NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия). СМП-изображения (сигнал MagCos) получали в контактной моде путем приложения на кантилевер переменного напряжения амплитудой 5 В и частотой 150 кГц. Для СМП-измерений использовали проводящие зонды марки NSG10/Pt с радиусом кривизны острия кантилевера ~30 нм. Постоянное напряжение в процессе поляризации прикладывали к зонду, в то время как образец был заземлен.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены топография участка поверхности, полученная методом АСМ (а и б), и исходный сигнал пьезоэлектрического отклика (метод СМП) (в и г) полимерных пленок толщиной 50 и 900 нм соответственно. При шероховатости исходной пластины из нержавеющей стали ~20 нм среднеквадратичная шероховатость составила 17 нм для пленки толщиной 50 нм и 0,5 нм для более толстой пленки. Такая разница в значениях шероховатости связана с тем, что тонкая пленка «повторяет» рельеф подложки, в то время как с увеличением толщины наносимой пленки неровности подложки заполняются полимерным материалом.

На рис. 3 представлены гистограммы распределения сигнала пьезоотклика для пленок толщиной 50 (кривая 1) и 900 (кривая 2) нм, полученные из СМП-изображений (см. рис. 2, в и г). Данные гистограммы отражают направление спонтанной поляризации в исследуемых материалах [12, 13]. Положительные значения пьезоотклика свидетельствуют о том, что вектор поляризации в пленках направлен к подложке, на которую нанесен полимер. С увеличением толщины полимерной пленки положение максимума распределения сигнала пьезоотклика смещается в сторону уменьшения сигнала. Это свидетельствует

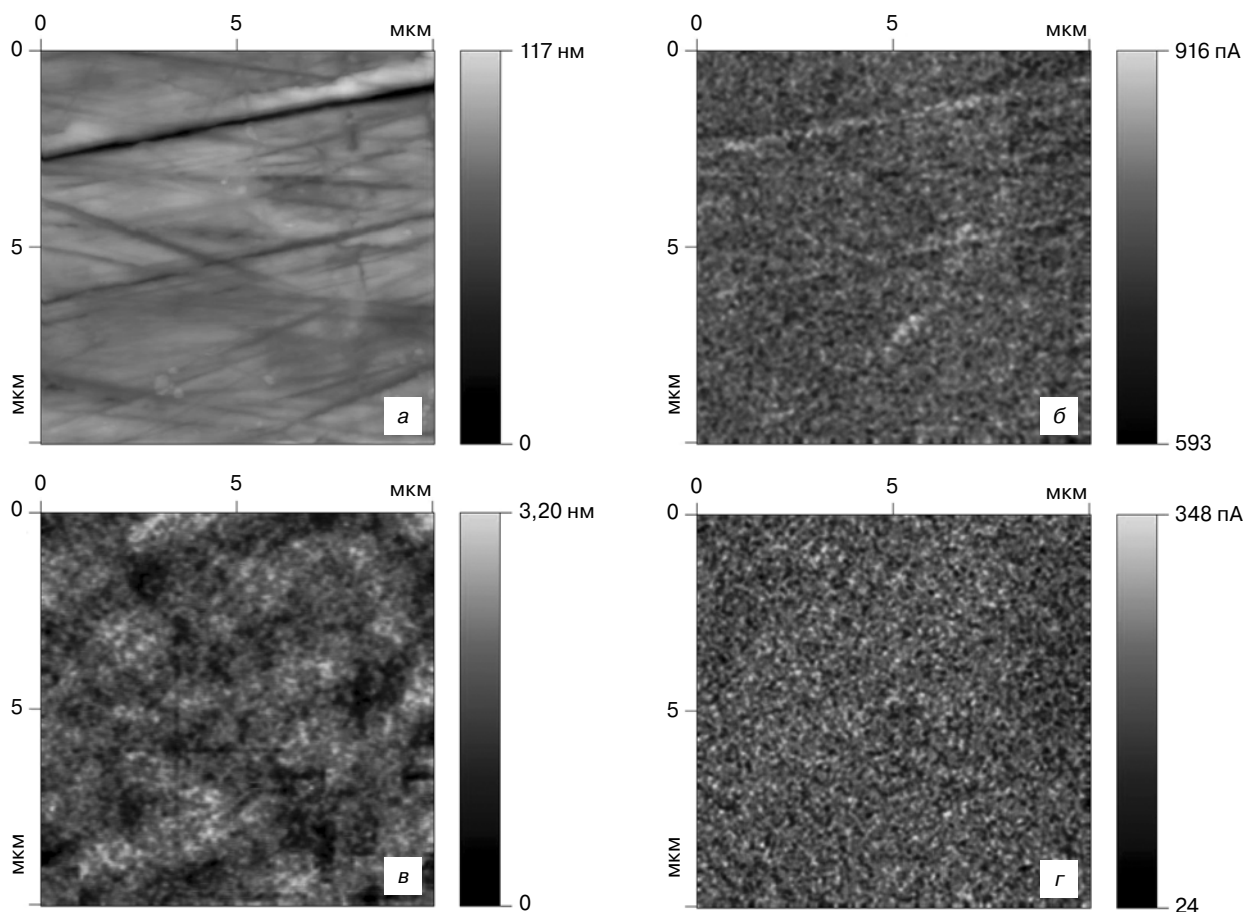


Рис. 2. Топография поверхности полимерной пленки ПДФ (а, б) и сигнал пьезоэлектрического отклика (в, г) пленок толщиной 50 (а, в) и 900 (б, г) нм соответственно

Fig. 2. (a, б) Surface Topography of PDF Polymer Film and (в, г) Piezoelectric Response Signal of Films (а, в) 50 and (б, г) 900 nm, Respectively

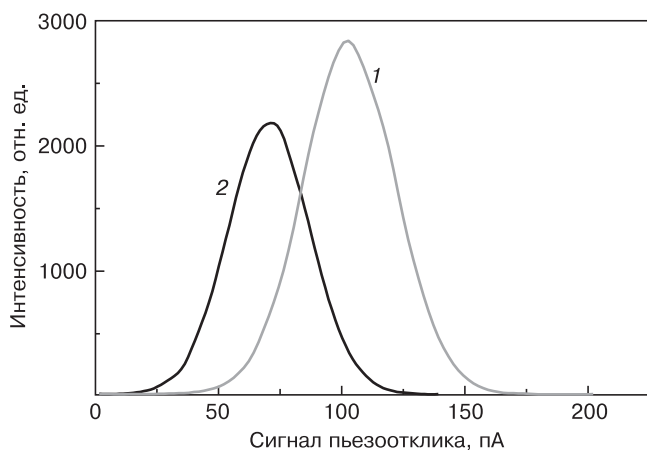


Рис. 3. Гистограммы распределения сигнала пьезоэлектрического отклика для пленок толщиной 50 (1) и 900 (2) нм

Fig. 3. Piezoelectric Response Signal Histograms for (1) 50 and (2) 900 nm Thick Films

об уменьшении значения спонтанной поляризации. Подобный эффект уменьшения значения самополяризации от толщины наблюдали ранее и в сегнетоэлектрических материалах [14].

Выявлена особенность, что значение исходного сигнала пьезоотклика (без предварительной поляризации образца) влияет на значение остаточного пьезоотклика.

Это подтверждается следующей серией экспериментов. На рис. 4, а и в представлены СМП-изображения после локально-«точечной» поляризации полимерных образцов одинаковым по времени приложенным импульсом постоянного напряжения различной амплитуды от ± 5 до ± 20 В. Светлые точки отвечают поляризации положительным напряжением, темные – отрицательным. Как видно из СМП-изображений (см. рис. 4, а и в) и сравнения профилей сигнала пьезоотклика (см. рис. 4, б и г), при поляризации положительными импульсами напряжения латеральный размер индуцированного домена и его остаточный пьезосигнал больше, чем для создаваемого домена при отрицательном напряжении. Наблюдаемая асимметрия в величине пьезосигнала, по-видимому, связана с наличием внутреннего поля в исследуемых материалах.

Следует также выделить разницу в форме создаваемых доменов для пленки толщиной 50 и 900 нм. В первом случае (толщина пленки 50 нм) формируются идеальные круглые домены. Это соответствует равномерному радиальному распределению электрического поля, создаваемого кантилевером вдоль поверхности образца. В то же время для более толстой пленки форма доменов далека от идеальной

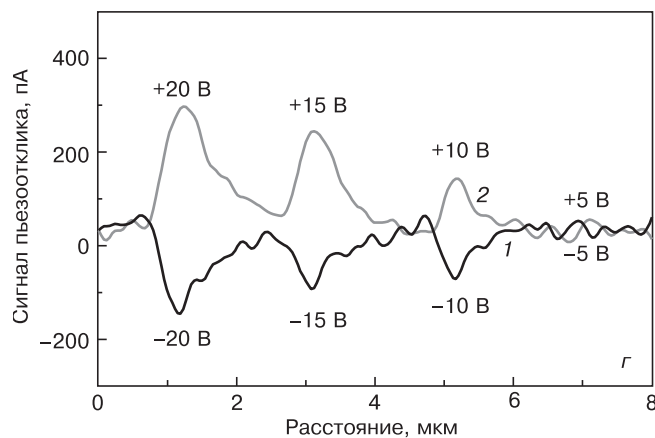
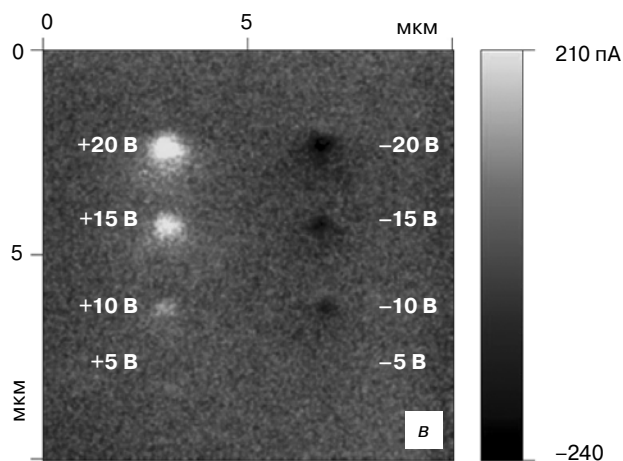
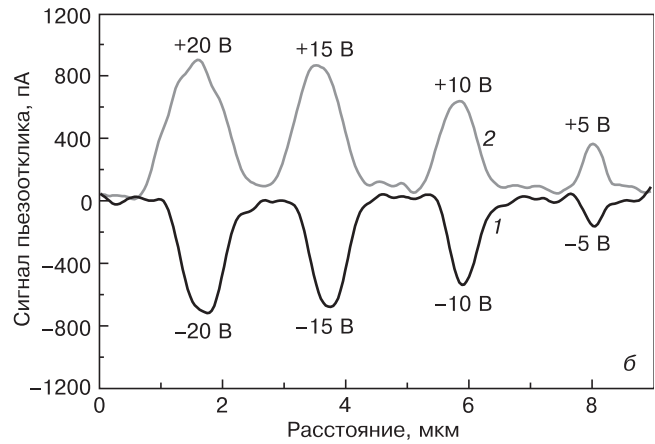
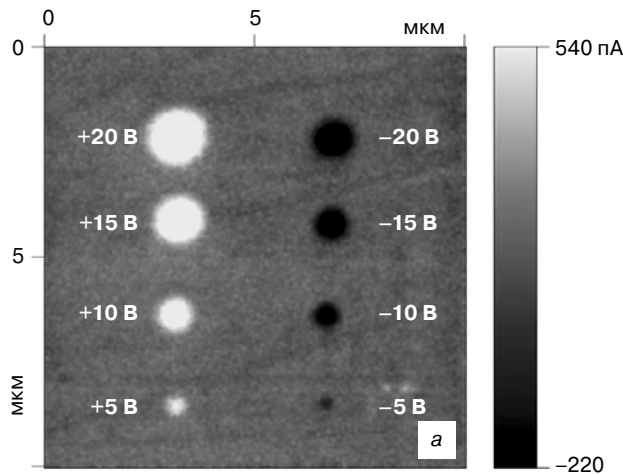


Рис. 4. Сигнал пьезоэлектрического отклика после локальной поляризации поверхности тонких полимерных пленок различной толщины (а, в) и соответствующие профили (б, г) сигнала пьезоотклика, проведенные через поляризованные области: а, б — толщина пленки 50 нм; в, г — 900 нм; 1, 2 — поляризация отрицательными и положительными импульсами соответственно

Fig. 4. (a, v) Piezoelectric Response Signal after Local Polarization of the Surfaces of Thin Polymer Films with Different Thicknesses and (б, г) Respective Piezoelectric Response Signal Profiles Passed through Polarized Regions: (a, б) 50 nm Thick Film, (в, г) 900 nm Thick Film, (1, 2) Polarization with Negative and Positive Pulses, Respectively

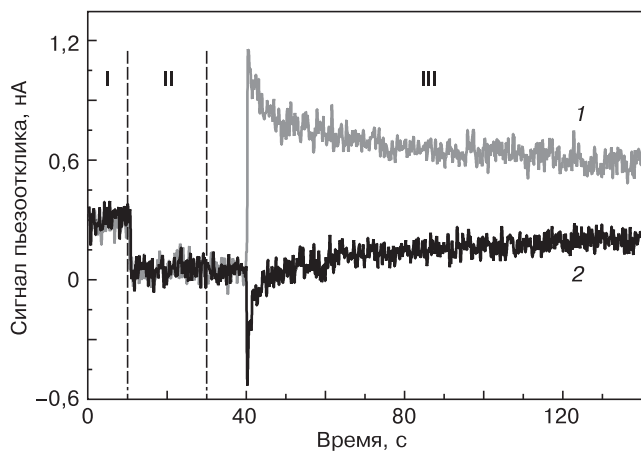


Рис. 5. Осциллограммы сигнала пьезоэлектрического отклика: I — исходный сигнал пьезоотклика; II — поляризация напряжением ±15 В; III — релаксация сигнала пьезоотклика; 1, 2 — кривые релаксации для +15 и -15 В соответственно

Fig. 5. Piezoelectric Response Signal Oscilloscope Curves: I: Source Piezoelectric Response Signal; II: ±15 V Bias Polarization; III: Piezoelectric Response Signal Relaxation; (1 and 2) Relaxation Curves for +15 V and -15 V Bias, Respectively

с образованием гало в окрестности точки приложения импульса. На рис. 5 представлена осциллограмма процесса локальной поляризации субмикронной полимерной пленки (толщина 50 нм). Процесс фиксировали для отдельной точки поверхности, кантилевер неподвижно находился в контакте с образцом. График зависимости сигнала пьезоотклика разделен на 3 области:

- область I (10 с) — исходный пьезоотклик;
- область II (30 с) — поляризация ±15 В;
- область III (100 с) — кривые релаксации для +15 В (кривая 1) и -15 В (кривая 2).

Сигнал с I и III областей регистрировали в режиме СМП, а II область соответствовала процессу поляризации, когда зонд микроскопа использовали в качестве верхнего поляризующего электрода, и вследствие этого сигнал пьезоотклика не фиксировался.

Для детального изучения релаксационных процессов, кроме локальной поляризации, проведены эксперименты по поляризации макроскопической

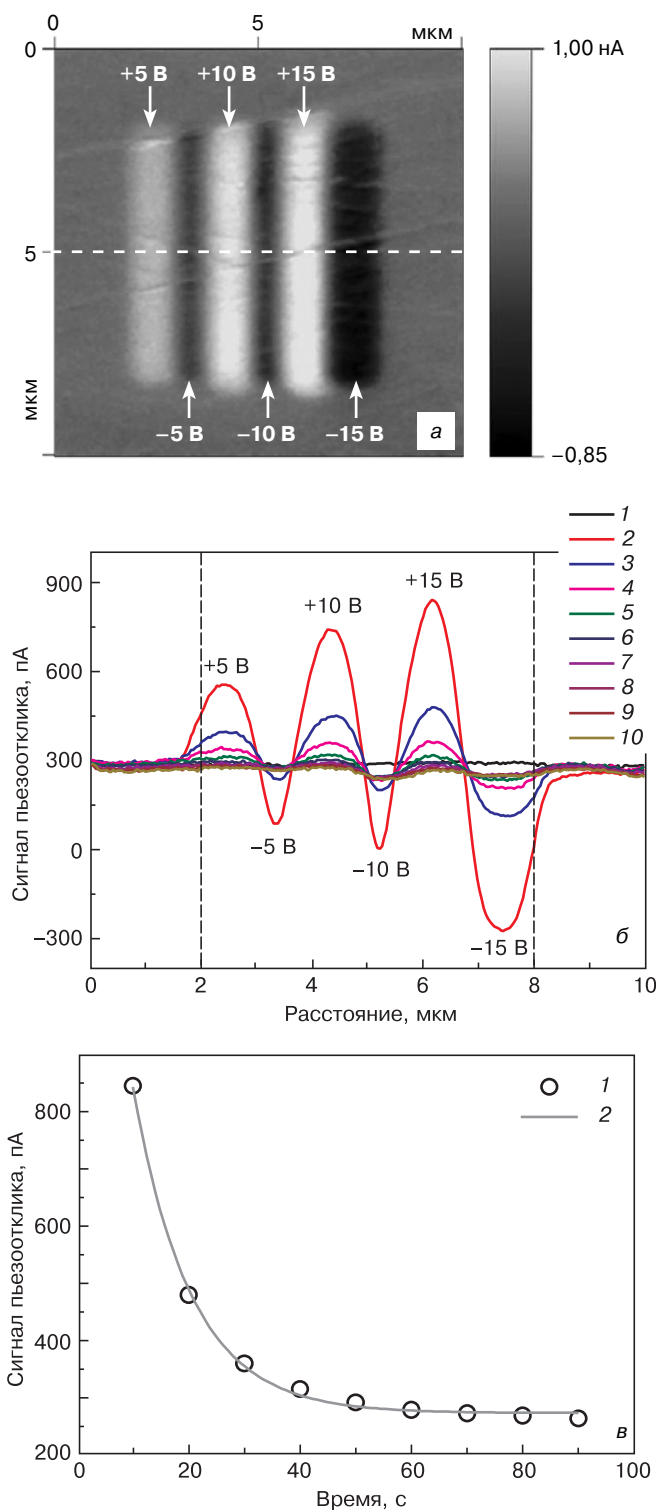


Рис. 6. Сигнал пьезоэлектрического отклика участка поверхности, поляризованной разным напряжением, (а), изменение профиля сигнала пьезоотклика от времени (б) и зависимость сигнала пьезоэлектрического отклика от времени (в): б: 1 — исходный; 2–10 — изменение времени от 10 до 90 с с шагом 10 с; в: 1 — эксперимент; 2 — аппроксимация

Fig. 6. (a) Piezoelectric Response Signal of a Surface Area Polarized with Different Bias, (б) Piezoelectric Response Signal Profile as a Function of Time and (в) Piezoelectric Response Signal as a Function of Time: (б): (1) Initial, (2)–(10) after 10 to 90 s with a 10 s Step; (в): (1) Experimental (2) Simulated

области размером 6×6 мкм². Исследуемую область разбивали на 6 полос шириной 1 мкм и длиной 6 мкм, которые поляризовали постоянным полем с различными значениями напряжения между кантилевером и образцом. Затем методом СМП исследовали область 10×10 мкм² содержащую в себе поляризованный участок (рис. 6, а).

Как видно из рис. 6, а, участки, поляризованные при разном значении поляризующего напряжения, имеют форму явно выраженных полос. «Светлые» и «темные» полосы свидетельствуют о различном направлении вектора поляризации. Контраст сигнала поляризованных участков, соответствующий амплитуде сигнала пьезоотклика, возрастает с увеличением поляризующего потенциала. Со временем сигнал пьезоотклика убывает. Изменение амплитуды сигналов пьезоэлектрического отклика, индуцированных постоянным полем, со временем представлено на рис. 6, б. На рис. 6, б продемонстрирована динамика релаксации сигнала пьезоотклика для одного из сечений поверхности полимерной пленки, показанной штриховой линией на скане СМП (см. рис. 6, а).

Для анализа характерных времен релаксации рис. 6, б перестроен в координатах сигнала пьезоотклика от времени в точке, соответствующей максимуму поляризации. В качестве примера на рис. 6, в представлена релаксационная зависимость сигнала пьезоотклика для случая, когда участок был поляризован постоянным напряжением +15 В. Характерное время релаксации описывается зависимостью, которую можно представить в виде соответствующей эмпирической функции от времени [15]:

$$y = y_0 + C \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right),$$

где y — сигнал пьезоотклика; y_0 — начальное значение сигнала пьезоотклика; t_0 — время релаксации; t — время; C — константа.

Время релаксации процесса деполяризации для участков поверхности, поляризованных постоянным положительным напряжением, созданным кантилевером, составило 10,3 мин, а для участков, поляризованных отрицательным, — 7,6 мин.

Результаты, полученные методом СМП, показали, что сигнал остаточного пьезоотклика существенно возрастает при уменьшении толщины пленки в исследованном интервале толщин. Это означает, что основной вклад в суммарную величину пьезоотклика вносит именно поляризация поверхностного слоя. Следовательно, справедливо предположение о дипольном упорядочении поверхности [7]. Ранее, в работе [16], были представлены результаты исследования пленок ПДФ методом электронной дифракции на просвет. Какого-либо кристаллического упорядочения в объеме пленки обнаружено не было. Это также свидетельствует в пользу предположения о чисто поверхностном дипольном упорядочении. Следует отметить, что использование

СМП для исследования традиционных полимерных сегнетоэлектриков обнаруживает в них аналогичные проявления спонтанной поляризации, переключения поляризации и релаксации сигнала пьезоотклика [9, 17]. Кроме того, существует и терминологический аспект. В классической монографии [18] отмечена тенденция использования понятия «сегнетоэлектрик» для описания материалов, в которых можно индуцировать поляризацию и переключить ее знак внешним полем независимо от микроскопических процессов, порождающих поляризацию. При таком подходе сегнетоэлектрики являются частью более широкого круга материалов, называемых электретами. Поляризация в электретах может возникать из-за вызванного полем упорядочения диполей или вследствие встроенного заряда различного происхождения. По-видимому, в рассмотренном случае реализуется двумерная поляризация, вызванная ориентирующим действием поверхности при формировании полимерной пленки.

Заключение

Методом СМП получены новые экспериментальные результаты для интерпретации электрофизических свойств тонких пленок ПДФ. Экспериментально подтверждено, что субмикронные пленки ПДФ спонтанно поляризованы. Кроме того, при исследовании методом СМП зарегистрирован противоположный контраст участков, поляризованных при различной полярности напряжения. Этот эффект считается свидетельством переключения поляризации. Сигнал пьезоэлектрического отклика поляризованных областей релаксирует по экспоненциальному закону и стремится к первоначальному состоянию спонтанной поляризации. Окончательный ответ на вопрос, можно ли считать поверхность ПДФ двумерным сегнетоэлектриком, требует дальнейших исследований.

Библиографический список

1. **Bune, A. V.** Two-dimensional ferroelectric films / A. V. Bune, V. M. Fridkin, S. Ducharme, L. M. Blinov, S. P. Palto, A. V. Sorokin, S. G. Yudin, A. Zlatkin // *Nature*. – 1998. – V. 391, N 6670. – P. 874–877.
2. **Fridkin, V. M.** Ferroelectricity at the nanoscale / V. M. Fridkin, S. Ducharme // *Physics–Uspekhi*. – 2014. – V. 57, N 6. – P. 597–603. DOI: 10.3367/UFNr.0184.201406d.0645
3. **Khan, M. A.** High-performance ferroelectric memory based on phase-separated films of polymer blends / M. A. Khan, U. S. Bhansali, M. N. Almadhoun, I. N. Odeh, D. Cha, H. N. Alshareef // *Adv. Funct. Mater.* – 2014. – V. 24, N 10. – P. 1372–1381.

4. **Blinov, L. M.** Two-dimensional ferroelectrics / L. M. Blinov, V. M. Fridkin, S. P. Palto, A. V. Bune, P. A. Dowben, S. Ducharme // *Physics–Uspekhi*. – 2000. – V. 43, N 3. – P. 243–257. DOI: 10.1070/PU2000v043n03ABEH000639

5. **Alves, H.** Metallic conduction at organic charge-transfer interfaces / H. Alves, A. S. Molinari, H. Xie, A. F. Morpurgo // *Nature materials*. – 2008. – V. 7, N 7. – P. 574–580. DOI: 10.1038/nmat2205

6. **Gadiev, R. M.** The conducting polymer/polymer interface / R. M. Gadiev, A. N. Lachinov, R. B. Salikhov, R. G. Rakhmееv, V. M. Kornilov, A. R. Yusupov // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 98, N 17. – P. 173305–1–173305–3. DOI: 10.1063/1.3584135

7. **Gadiev, R. M.** Effect of dipole ordering on the electrical properties of the interface between two organic insulators / R. M. Gadiev, A. N. Lachinov, A. F. Galiev, L. R. Kalimullina, I. R. Nabiullin // *JETP Lett.* – 2014. – V. 100, N 4. – P. 251–255. DOI: 10.1134/S0021364014160061

8. **Peter, F.** Piezoresponse force microscopy and surface effects of perovskite ferroelectric nanostructures. *Reihe Informationstechnik/Information Technology*. Bd. 11 / F. Peter. – Jülich : Forschungszentrum Jülich GmbH, 2006. – 106 p.

9. **Bystrov, V. S.** Nanoscale polarization patterning of ferroelectric Langmuir–Blodgett P (VDF–TrFE) films / V. S. Bystrov, I. K. Bdikin, D. A. Kiselev, S. Yudin, V. M. Fridkin, A. L. Kholkin // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – V. 40, N 15. – P. 4571–4577. DOI: 10.1088/0022-3727/40/15/030

10. **Wu, C. R.** Some chemical and electronic structures of the non-conjugated polymer poly (3, 3'-phthalidylidene-4, 4'-biphenylene) / C. R. Wu, A. N. Lachinov, N. Johansson, S. Stafström, T. Kugler, J. Rasmussen, W. R. Salaneck // *Synthetic Metals*. – 1994. – V. 67, N 1. – P. 125–128. DOI:10.1016/0379-6779(94)90024-8

11. **Kukhta, A.** Polydiphenylenephthalide: Optical Spectroscopy and DFT Calculations. / A. Kukhta, I. Kukhta, S. Salazkin // *Mater. Sci.* – 2011. – V. 17, N 3. – P. 266–270.

12. **Kiselev, D. A.** Investigation of the ferroelectric properties and dynamics of nanodomains in LiNbO₃ thin films grown on Si (100) substrate by scanning probe microscopy techniques / D. A. Kiselev, R. N. Zhukov, S. V. Ksenich, A. P. Kozlova, A. S. Bykov, M. D. Malinkovich, Yu. N. Parkhomenko // *Thin Solid Films*. – 2014. – V. 556. – P. 142–145. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.01.041

13. **Kiselev, D. A.** Piezo- and pyroelectric hysteresis in thin unipolar PZT films / D. A. Kiselev, A. L. Kholkin, A. A. Bogomolov, O. N. Sergeeva, E. Y. Kaptelov, I. P. Pronin // *Techn. Phys. Lett.* – 2008. – V. 34, N 8. – P. 646–649. DOI: 10.1134/S1063785008080063

14. **Kholkin, A. L.** Self-polarization effect in Pb(Zr, Ti)O₃ thin films / A. L. Kholkin, K. G. Brooks, D. V. Taylor, S. Hiboux, N. Setter // *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*. – 1998. – V. 22, N 1–4. – P. 525–533. DOI: 10.1080/10584589808208071

15. **Jonscher, A. K.** Universal relaxation law / A. K. Jonscher. – London : Chelsea Dielectric Press, 1996. – 415 p.

16. **Kornilov, V. M.** Electron-microscopic analysis of polymer thin films capable of switching to the conductive state / V. M. Kornilov, A. N. Lachinov // *Synthetic metals*. – 1992. – V. 53, N 1. – P. 71–76. DOI: 10.1016/0379-6779(92)90009-8

17. **Киселев, Д. А.** Иницирование поляризованного состояние в тонких пленках ниобата лития, синтезированных на изолированных кремниевых подложки / Д. А. Киселев, Р. Н. Жуков, А. С. Быков, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко, Е. А. Выговская // *Известия вузов. Материалы электронной техники*. – 2012. – № 2. – С. 25–29.

18. **Lines, M. E.** Principles and application of ferroelectrics and related materials / M. E. Lines, A. M. Glass. – Oxford : Clarendon Press, 1977. – 736 p.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС», в рамках проекта № 11.1568.2014/К конкурсной части государственного задания вузам, подведомственным Министерству образования и науки РФ, в сфере научной деятельности на 2014–2016 годы, а также при частичной поддержке гранта РФФИ 14-02-01224.

Статья поступила в редакцию 24 декабря 2015 г.

Surface dipole ordering of submicron polydiphenylene-phthalide films

D. D. Karamov^{1,3}; **Dmitry A. Kiselev**² — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher; **Mikhail D. Malinkovich**² — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Ass. Prof. (malinkovich@yandex.ru); **V. M. Kornilov**¹; **A. N. Lachinov**^{1,3}; **R. M. Gadiev**¹

¹*Bashkir State Pedagogical University
named after M. Akmulla,*

*3–a Oktyabrskoy revolyutsii Str., Ufa 450000,
Republic of Bashkortostan, Russia*

²*National University of Science and Technology «MISIS»,
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*

³*Ufa Scientific Center of Russian Academy of Sciences,
71 Prospekt Oktyabrya, Ufa 450054,
Republic of Bashkortostan, Russia*

Abstract. This paper considers the problem of surface dipole ordering of thin polymer layers with nanometer range thicknesses. We have experimentally studied submicron dielectric films of electrically active polydiphenylene-phthalide polymer composed of molecules that included a side phthalide group with a relatively large dipole moment. The interest to this polymer is caused by an abnormally high conductivity at the polymer/polymer interface which was previously associated with possible superficial ordering of the phthalide groups. Using the methods of piezoresponse force microscopy we have explored the surface of submicron films synthesized by centrifugation. We have detected a manifestation of spontaneous polarization indicating the ordering of dipoles. Also, in order to determine the bulk and surface contributions to the polarization of the films we have studied the polarization and relaxation in samples of different thicknesses. With a reduction of the thickness the piezoelectric response of the signal increases and electrically generated domains acquire ideal radial shapes. This confirms that the surface layers of the polymer film make the predominant contribution to orientation processes. Polarization switching occurs in the films, manifested by the change of the piezoelectric response signal contrast when fields of different polarity are applied. We use these surface phenomena to explain the unique electronic properties of the boundaries of polar organic dielectrics.

Keywords: thin polymer films, surface, polarization

References

1. Bune A. V., Fridkin V. M., Ducharme S., Blinov L. M., Palto S. P., Sorokin A. V., Yudin S. G., Zlatkin A. Two-dimensional ferroelectric films. *Nature*, 1998, vol. 391, no. 6670, pp. 874–877.
2. Fridkin V. M., Ducharme S. Ferroelectricity at the nanoscale. *Physics–Uspekhi*, 2014, vol. 57, no. 6, pp. 597–603. DOI: 10.3367/UFNr.0184.201406d.0645
3. Khan M. A., Bhansali U. S., Almadhoun M. N., Odeh I. N., Cha D., Alshareef H. N. High-performance ferroelectric memory based on phase-separated films of polymer blends. *Advanced Functional Materials*, 2014, vol. 24, no. 10, pp. 1372–1381.
4. Blinov L. M., Fridkin V. M., Palto S. P., Bune A. V., Dowben P. A., Ducharme S. Two-dimensional ferroelectrics. *Physics–Uspekhi*, 2000, vol. 43, no. 3, pp. 243–257. DOI: 10.1070/PU-2000v043n03ABEH000639
5. Alves H., Molinari A. S., Xie H., Morpurgo A. F. Metallic conduction at organic charge-transfer interfaces. *Nature materials*, 2008, vol. 7, no. 7, pp. 574–580. DOI: 10.1038/nmat2205
6. Gadiev R. M., Lachinov A. N., Salikhov R. B., Rakhmееv R. G., Kornilov V. M., Yusupov A. R. The conducting polymer/polymer interface. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, vol. 98, no. 17, pp. 173305–1–173305–3. DOI: 10.1063/1.3584135
7. Gadiev R. M., Lachinov A. N., Galiev A. F., Kalimullina L. R., Nabiullin I. R. Effect of dipole ordering on the electrical properties of the interface between two organic insulators. *J. Experimental and Theoretical Phys. Lett.*, 2014, vol. 100, no. 4, pp. 251–255. DOI: 10.1134/S0021364014160061
8. Frank Peter. Piezoresponse Force Microscopy and Surface Effects of Perovskite Ferroelectric Nanostructures. *Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Informationstechnik, Information Technology Band 11*, 2006. 106 p.
9. Bystrov V. S., Bdiķin I. K., Kiselev D. A., Yudin S., Fridkin V. M., Kholkin A. L. Nanoscale polarization patterning of ferroelectric Langmuir–Blodgett P (VDF–TrFE) films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007, vol. 40, no. 15, pp. 4571–4577. DOI: 10.1088/0022-3727/40/15/030
10. Wu C. R., Lachinov A. N., Johansson N., Stafström S., Kugler T., Rasmussen J., Salaneck W. R. Some chemical and electronic structures of the non-conjugated polymer poly (3, 3′-phthalidylidene-4, 4′-biphenylene). *Synthetic Metals*, 1994, vol. 67, no. 1. pp. 125–128. DOI: 10.1016/0379-6779(94)90024-8
11. Kukhta A., Kukhta I., Salazkin S. Polydiphenylene-phthalide: Optical Spectroscopy and DFT Calculations. *Materials Science–Medziagotyra*. 2011, vol. 17, no. 3, pp. 266–270.
12. Kiselev D. A., Zhukov R. N., Ksenich S. V., Kozlova A. P., Bykov A. S., Malinkovich M. D., Parkhomenko Yu. N. Investigation of the ferroelectric properties and dynamics of nanodomains in LiNbO₃ thin films grown on Si (100) substrate by scanning probe microscopy techniques. *Thin Solid Films*. 2014, vol. 556, pp. 142–145. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.01.041
13. Kiselev D. A., Kholkin A. L., Bogomolov A. A., Sergeeva O. N., Kaptelov E. Y., Pronin I. P. Piezo- and pyroelectric hysteresis in thin unipolar PZT films. *Technical Physics Letters*. 2008, vol. 34, no. 8, pp. 646–649. DOI: 10.1134/S1063785008080063
14. Kholkin A. L., Brooks K. G., Taylor D. V., Hiboux S., Setter N. Self-polarization effect in Pb(Zr, Ti)O₃ thin films. *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*. 1998, vol. 22, no. 1–4, pp. 525–533. DOI: 10.1080/10584589808208071
15. Jonscher A. K. Universal relaxation law. London: Chelsea Dielectric Press, 1996. 415 p.
16. Kornilov V. M., Lachinov A. N. Electron-microscopic analysis of polymer thin films capable of switching to the conductive state. *Synthetic metals*. 1992, vol. 53, no. 1, pp. 71–76. DOI: 10.1016/0379-6779(92)90009-8
17. Kiselev D. A., Zhukov R. N., Bykov A. S., Malinkovich M. D., Parkhomenko Yu. N., Vygovskysya E. A. Initiation of Polarized State in Lithium Niobate Thin Films Synthesized on Isolated Silicon Substrates. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2012, no. 2, pp. 25–29.
18. Lines M. E., Glass A. M. Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford: Clarendon Press, 1977. 736 p.

Acknowledgements. *The work was carried out with financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation on equipment of the Materials Science and Metallurgy Joint Use Center of the Moscow Institute of Steel and Alloys within Project No. 11.1568.2014/K of the competitive part of the State Assignment to higher education institutions subordinate to the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the field of scientific activity for 2014–2016 and with partial support from the Russian Federal Property Foundation, Grant No. 14–02–01224.*

Received December 24, 2015