

*На правах рукописи*

**Мешков Георгий Борисович**

**СОВМЕЩЕННАЯ АТОМНО-СИЛОВАЯ И СКАНИРУЮЩАЯ РЕЗИСТИВНАЯ  
МИКРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРНЫХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**Автореферат**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Москва 2007

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор Яминский Игорь Владимирович

Официальные оппоненты:

д.ф.-м.н. Демихов Евгений Иванович

к.ф.-м.н. Ежов Александр Анатольевич

Ведущая организация:

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Защита состоится «25» апреля 2007 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 501.002.01 в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские Горы, МГУ, физический факультет, ауд. ЮФА

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ.

Автореферат разослан «    » марта 2007 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 501.002.01

кандидат физико-математических наук

Лаптинская Т.В.

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы.

Исследование проводящих свойств поверхностей является важной задачей в физике. Методы сканирующей зондовой микроскопии стали использоваться в этой области сравнительно недавно, с начала 1990-х годов, но представляются достаточно перспективными в связи с процессом миниатюризации электронных схем и переходом к размерам элементов нанометрового масштаба. Изучение процессов и механизмов образования контактов двух материалов является актуальной задачей не только фундаментальной физики, но и с практической точки зрения, например, для различных методов исследования поверхности, в частности, зондовой микроскопии. Исследование графита представляется важным для целей зондовой микроскопии, поскольку графит одна из самых распространенных подложек и очень часто используется в туннельной микроскопии. На основе новых материалов проводящих полимеров, графена и других, возможно создание наноустройств для целей не кремниевой электроники, например, полимерной электроники.

Проводящие полимеры являются перспективным материалом для применения в электронике вследствие сочетания своих электрических и механических свойств. Для их использования в микроэлектронике и для создания наноустройств необходимым является обеспечение однородности проводящих свойств на соответствующих масштабах. Для задач проверки качества полученных материалов удобными являются методы сканирующей зондовой микроскопии, поскольку эти методы по сравнению с другими, к примеру, электронной микроскопии, позволяют получить информацию о материале и его поверхности без разрушения или какой-либо модификации.

Полимерные комплексы могут использоваться для получения новых свойств материалов. Комплексы на основе полианилина позволяют сочетать его электрические и оптические свойства с механическими и химическими свойствами других полимеров. Использование водорастворимых полимерных матриц при синтезе позволяет получать молекулярно-дисперсные водные растворы интерполимерных

комплексов на основе полианилина, обладающие хорошими проводящими свойствами.

Синтез полианилина в форме нанотрубок, наноцилиндров и нановолокон является перспективным в связи с разработкой методов создания наноустройств, которые могли бы использоваться как высоко чувствительные датчики и сенсоры.

#### Цель диссертационной работы.

Изучение свойств поверхностей проводящих полимеров и процессов образования электрического контакта, разработка методики совмещенной атомно-силовой и сканирующей резистивной микроскопии (АСМ-СРМ), а также получение с ее помощью новых данных о проводящих свойствах тонких пленок проводящих полимеров на основе полианилина, поверхностей графита и других неорганических материалов; исследование свойств нитевидных структур полимерных комплексов на основе полианилина.

В соответствии с поставленной целью решаются следующие задачи исследования:

Изучить процессы образования электрического контакта на таких проводящих поверхностях, как графит и золото, и исследовать его связь с образованием механического контакта.

Исследовать проводящие свойства поверхности графита и определить её возможности как подложки для исследования проводящих свойств находящихся на ней объектов с помощью АСМ-СРМ.

Исследовать распределение проводящих свойств тонких пленок полианилина на масштабах менее 10 мкм и определения степени их однородности.

Охарактеризовать водный раствор интерполимерного комплекса «Полианилин - поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоуксусная кислота)» - ПАН-ПАМПС с помощью атомно-силовой микроскопии и определить форму и геометрические размеры молекулярных ассоциатов.

#### Материалы и методы.

Все измерения совмещенной атомно-силовой и сканирующей резистивной микроскопии проводились на сканирующем зондовом микроскопе ФемтоСкан (Центр Перспективных Технологий, Россия). При измерениях использовались коммерческие

кантилеверы  $\text{frC11}$  (НИИФП, Россия) с жесткостью 0,03 и 0,1 Н/м и золотым проводящим покрытием, DCP11 (НТ-МДТ, Россия) с покрытием из допированной алмазной пленки жесткостью 5 и 11 Н/м.

Использовался высоко ориентированный пиролитический графит (ООО «Атомграф АГ») с углом разориентации 0,4.

Исследовались пленки полианилина двух степеней окисления: лейкоэмеральдин и эмеральдин. Пленки полианилина были предоставлены нам для исследования О.Л.Грибковой и В.Ф.Ивановым (Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н.Фрумкина). Образцы представляли собой стеклянные подложки, покрытые проводящим слоем оксида олова ( $\text{SnO}_2$ ) или золота (Au), на которые был нанесен полианилин либо термическим напылением в вакууме, либо осаждением при электрохимическом синтезе. В образцах с пленками полианилина на стекле контакт припаивался непосредственно на проводящий слой при помощи сплава Вуда.

Исследуемый образец полианилин-найлона был предоставлен сотрудником кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ В.Г.Сергеевым. Полианилин-наилон представлял собой пленку толщиной 0,1 мм, которая получалась при синтезе полианилина в присутствии нейлоновых матриц.

Электрический контакт обеспечивался проводящей серебряной пастой, покрывающей часть образца.

Образцы интерполимерного комплекса ПАН-ПАМПС были предоставлены нам для исследования О.Л.Грибковой и В.Ф.Ивановым. Они получались матричным химическим синтезом полианилина в присутствии полимерной сульфокислоты. Полианилин был приготовлен окислительной полимеризацией анилина в водном растворе при комнатной температуре в присутствии поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфокислоты), используемой в качестве матрицы, и персульфата аммония в качестве окислителя. Отношение анилин:ПАМПС-мономер составляло 1:2. Для исследования отдельных молекул интерполимерного комплекса ПАН-ПАМПС использовался разбавленный раствор. Концентрации интерполимерного комплекса в растворе были  $2 \cdot 10^{-5}$  М. Поверхность свежего скола слюды, нагретой до средней температуры 50-60°C или находящейся при комнатной температуре, обрабатывалась малым объемом раствора (2-15 мкл). После испарения растворителя мы исследовали подложку с помощью атомно-силового микроскопа.

Локальное анодное окисление поверхности графита проводилось при комнатных условиях при относительной влажности более 70%, зондами  $\text{frC11}$  с золотым покрытием.

### Научная новизна диссертации.

- Впервые на графите наблюдалось влияние доменных границ и дислокационных дефектов, находящихся под поверхностью и не дающих поверхностного рельефа, на сопротивление контакта зонд-образец.
- Впервые наблюдалось образование оксида графита в процессе реакции локального анодного окисления, а также было экспериментально измерено значение параметра реакции.
- Впервые с помощью совмещенной атомно-силовой и сканирующей резистивной микроскопии обнаружена неоднородность проводящих свойств равномерно нанесенных тонких пленок полианилина на масштабах менее 1 мкм.
- Впервые с помощью атомно-силовой микроскопии был охарактеризован комплекс ПАН-ПАМПС (1:2) и показана возможность его молекулярной растворимости до ассоциатов, состоящих из нескольких молекул, причем показана стабильность получающегося раствора.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на следующих научных конференциях:

- Четвертая Всероссийская Каргинская Конференция «Наука о полимерах 21-му веку» 29 января-2 февраля 2007 г., Москва, МГУ
- International Conference of Nanoscience and Technology, NANO 9 meets STM'06, Basel, Switzerland, July 30 – August 4, 2006
- Пятая Международная конференция “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”, 18-23 октября 2006 г., Москва, МГУ
- Summer school on nanotubes, International School NanoSciencesTech, Cargèse, Corsica, France, July 3-15, 2006
- European polymer congress 2005, Moscow, Russia June 27-July 1, 2005
- Международной конференция "Физико-химические основы новейших технологий XXI века ", Москва, 30 мая – 4 июня 2005
- Конференция "Малый полимерный конгресс", Москва, 29 ноября – 1 декабря 2005

- International Workshop "Scanning Probe Microscopy – 2004", Nizhny Novgorod, May 2-6, 2004
- Третья Всероссийская Каргинская конференция "Полимеры-2004", Москва, 27 января – 1 февраля, 2004

#### Практическая значимость.

Результаты диссертационной работы позволяют продвинуться в решении следующих практических задач:

- исследования процессов, происходящих при образовании электрического контакта двух различных поверхностей;
- исследования однородности проводящих свойств тонких пленок полианилина;
- получения нанобъектов полимерных комплексов, растворимых в воде.

Разработанная методика может быть применена на различных проводящих поверхностях, в том числе и для исследования полупроводниковых материалов.

#### Личный вклад автора.

Все экспериментальные измерения проводящих свойств полианилина, графита и других материалов, а также измерения методом атомно-силовой микроскопии выполнены автором самостоятельно. Разработка методики атомно-силовой и сканирующей резистивной микроскопии, все измерения, анализ и интерпретация экспериментальных данных проведены автором лично.

#### Публикации.

По теме диссертации опубликовано 14 работ.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из шести глав, списка литературы, включающего 95 наименований. Работа изложена на 105 страницах, содержит 40 рисунков.

## Основное содержание работы

В главе 1 обсуждается актуальность выбранной темы диссертационной работы, определяются её цели и задачи.

В главе 2 приводится обзор литературных данных о методах исследования и объектах. Подробно описываются различные методы исследования электрических свойств поверхностей в сканирующей зондовой микроскопии. Приводится описание различных типов зондов, используемых для изучения проводящих поверхностей.

Отдельно рассмотрен процесс управляемой модификации поверхности. Рассматриваются аспекты модификации поверхности электрическим полем, такие как воздействие током и напряжением. Подробно обсуждаются процессы локального анодного окисления различных поверхностей.

Излагается современное положение дел в области исследования проводящих полимеров методами сканирующей зондовой микроскопии, описываются виды проводимости.

В главе 3 приводится подробное описание методики совмещенной атомно-силовой и сканирующей резистивной микроскопии.

В разделах 3.1-3.2 описываются основные принципы, предлагается новый способ графического представления данных в четырехмерном виде (раздел 3.3) для исследования процессов образования контактов двух материалов.

В нашей методике мы при измерениях контактных процессов получаем следующую систему  $(I, F)(Z, U)$ :

$$\begin{cases} F = F(Z, U) \\ I = I(Z, U) \end{cases}$$

Два измеряемых параметра – сила  $F$  взаимодействия кантилевера с поверхностью и ток  $I$ , протекающий через кантилевер.

Два задаваемых параметра – положение  $Z$  кантилевера по оси перпендикулярной к поверхности, и напряжение  $U$ , подаваемое на кантилевер.



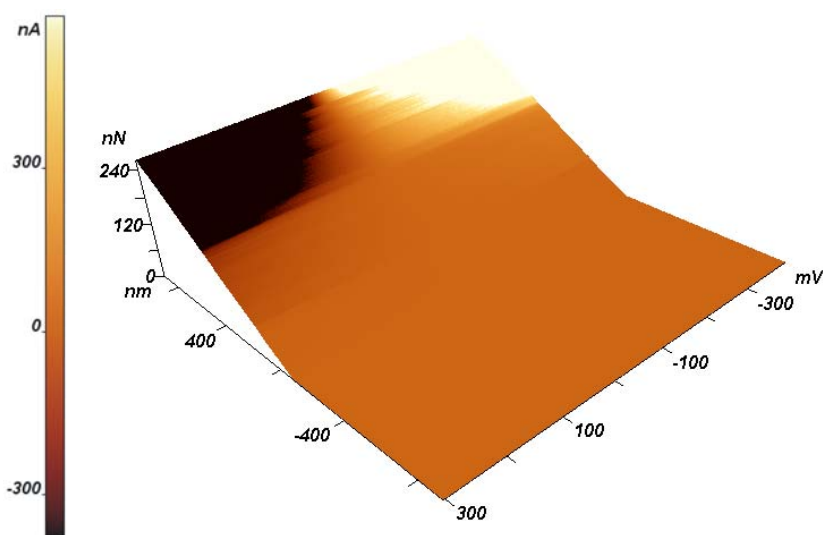


Рис. 1. Пример четырехмерного представления данных. Приведены данные для процесса подвода к поверхности графита зонда с золотым покрытием.

Набор данных  $(I, F)(Z, U)$ , получаемых в совмещенной АСМ-СРМ, удобно представлять в четырехмерном виде (Рис. 1). Здесь по горизонтали откладывается расстояние  $Z$  от зонда до поверхности и напряжение  $U$ , прикладываемое на зонд, по вертикали сила  $F$  взаимодействия зонда с поверхностью, а цветом точек отображается величина протекающего через зонд тока  $I$ . Подобрав соответствующим образом шкалу, можно легко визуализировать линии постоянного тока. Такие измерения удобны для исследования контактов и их зависимости от силы взаимодействия кантилевера с поверхностью, поскольку мы получаем вольтамперную характеристику для каждого значения силы.

В разделах 3.5-3.7 приводятся оценки параметров установки: сопротивления покрытия зонда, сопротивления растекания, площади контакта, а также её возможностей и ограничений. В разделах 3.8-3.9 приводятся экспериментальные данные совпадающие с полученными оценками параметров. Показано, что ток в 3 мкА не приводит к разрушению контакта для сочетания материалов графит-кантилевер, покрытый золотом. В разделе 3.10 обсуждается вопрос деградации проводящих свойств зонда и возможные причины.

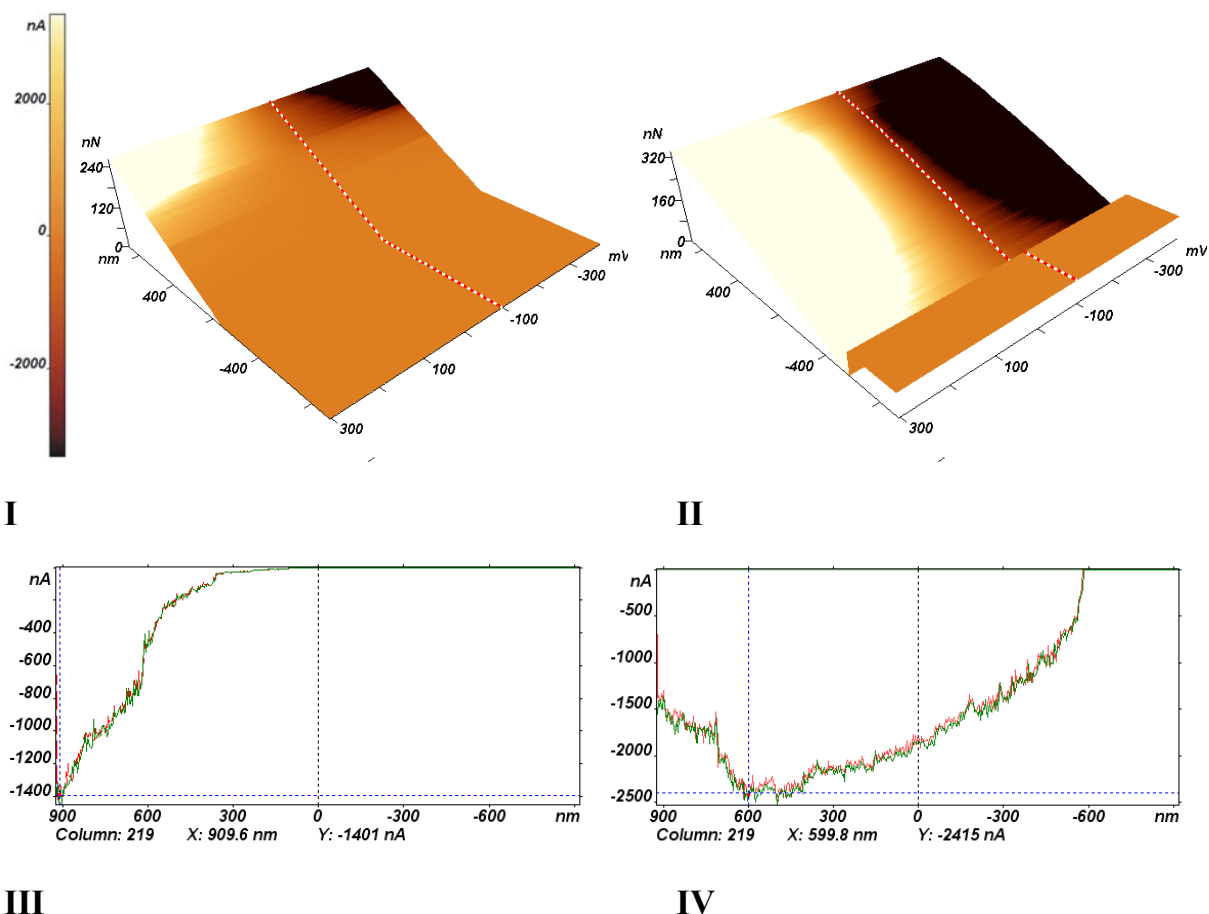


Рис. 2. Четырехмерные представления подвода зонда к поверхности и удаления от нее. Приведены данные для графита и зонда с золотым покрытием (I – процесс сближения, II – процесс удаления, III и IV – сечения поверхностей I и II соответственно, взятые в координатах ток-расстояние по соответствующим пунктирным сечениям взятым по линии напряжения  $U=-100$  мВ.

В разделе 3.11 подробно описывается исследование механизма образования точечных контактов, и приводятся экспериментальные данные для контактов зондов, с золотым и допированным алмазным покрытиями и поверхностей графита и золота; обращается внимание на несоответствие изменений электрического тока в процессе приближения и удаления зонда по отношению к поверхности графита (Рис. 2).

Согласно полученным данным контакт проходит через две стадии сначала с нелинейной вольтамперной характеристикой, а затем при увеличении силы воздействия вольтамперная характеристика превращается в линейную.

В главе 4 рассматривается исследование поверхности графита с помощью методики совмещенной АСМ-СРМ.

В разделе 4.1 рассматривается не разрушающее исследование поверхности. В подразделе 4.1.1 обсуждаются особенности проводящих свойств поверхности графита. Это различие в контактное сопротивление на отдельных графитовых террасах, а также различие сопротивления по строкам в пределах одной террасы (Рис. 3)

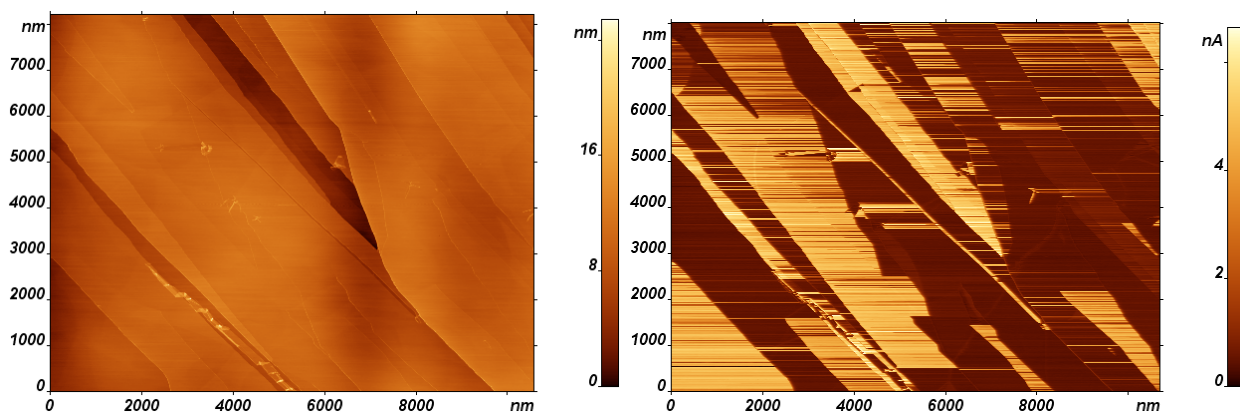


Рис. 3. Типичная картина поверхности графита, наблюдаемая в АСМ-СРМ. Слева приведена топография поверхности, а справа распределение тока по поверхности.

В разделах 4.1.2-4.1.3 приводятся качественные модели граничных сопротивлений и адсорбционного мешка, объясняющие наблюдаемые эффекты.

В разделе 4.1.4 приводятся данные по наблюдению приповерхностных дефектов на графите (доменных границ и дислокаций), не видимых в топографии.

На Рис. 4 приведено изображение отдельного дислокационного дефекта.

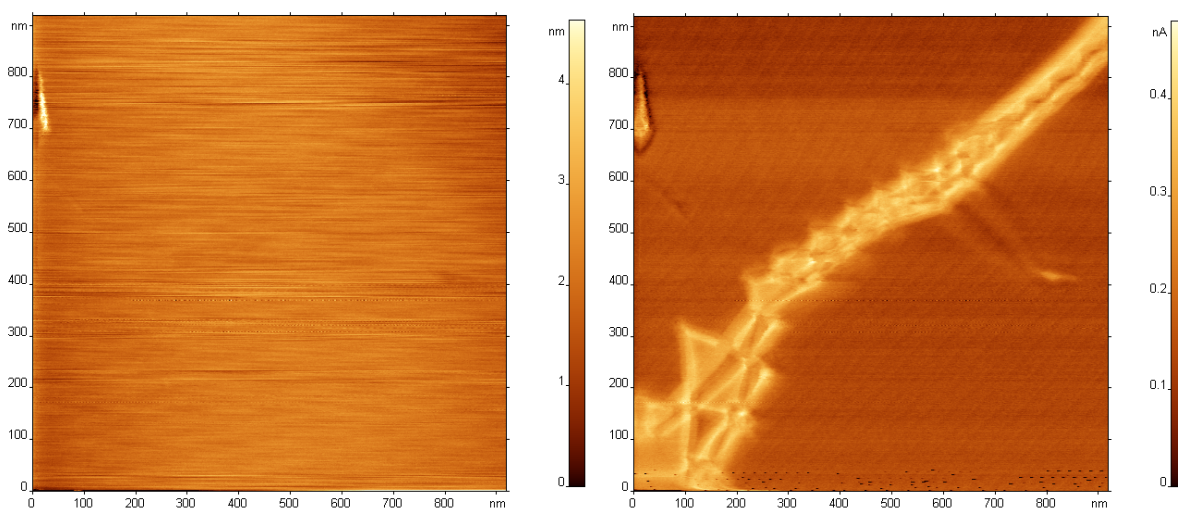


Рис. 4. Изображения отдельных дислокационных дефектов на поверхности графита, наблюдаемая в АСМ-СРМ. Слева приведена топография поверхности, а справа распределение тока по поверхности.

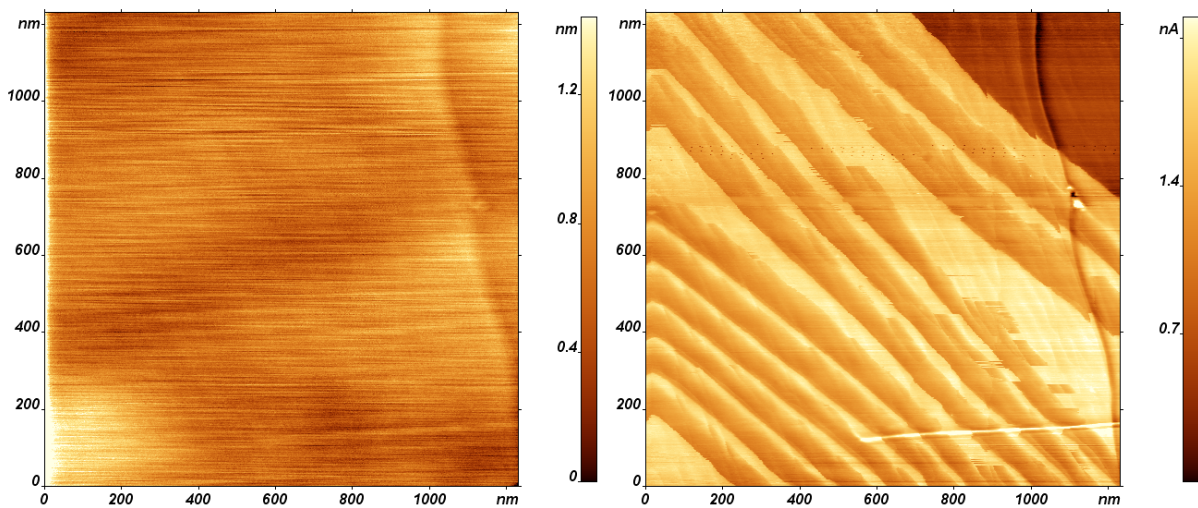


Рис. 5. Изображения дислокационной сети на поверхности графита, наблюдаемая в АСМ-СРМ. Слева приведена топография поверхности, а справа распределение тока по поверхности.

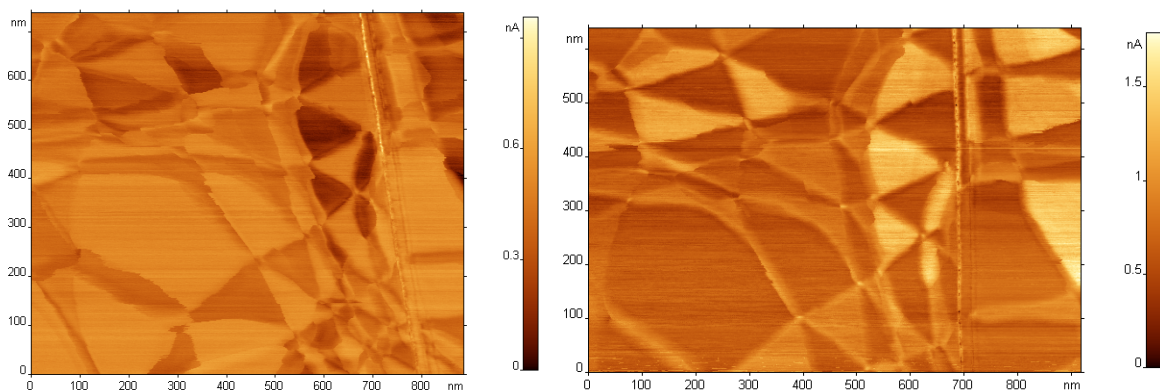


Рис. 6. Токвые картины дислокационной сети с треугольной симметрией на поверхности графита. Слева - положительное напряжение, справа - отрицательное. Инверсия наблюдается при изменении полярности напряжения.

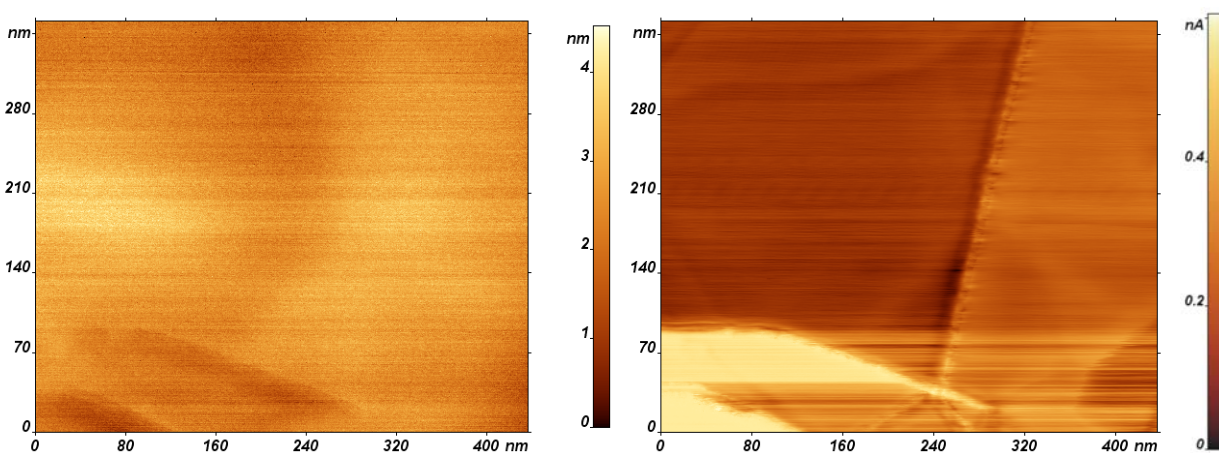


Рис. 7. Изображения доменной границы на поверхности графита, наблюдаемая в АСМ-СРМ. Слева приведена топография поверхности, а справа распределение тока по поверхности.

На Рис. 5 и Рис. 6 приведены изображения дислокационных сетей с линейной и треугольной симметрией. На Рис. 7 приведено изображение доменной границы

наблюдаемой в совмещенной АСМ-СРМ с характерным при этом отсутствием рельефа.

Нам удалось впервые с помощью АСМ-СРМ визуализировать дислокационные дефекты и доменные границы.

Раздел 4.2 посвящен управляемой модификации поверхностей алюминия, напыленного на лавсане и графита. В подразделе 4.2.1 описывается локальное анодное окисление графита, а в подразделе 4.2.2 – алюминия осуществляемые с помощью совмещенной атомно-силовой и сканирующей резистивной микроскопии.

Нам удалось впервые вырастить оксид графита (Рис. 8). Поверхность оксида обладает шероховатостью сравнимой с шероховатостью поверхности обычного графита.

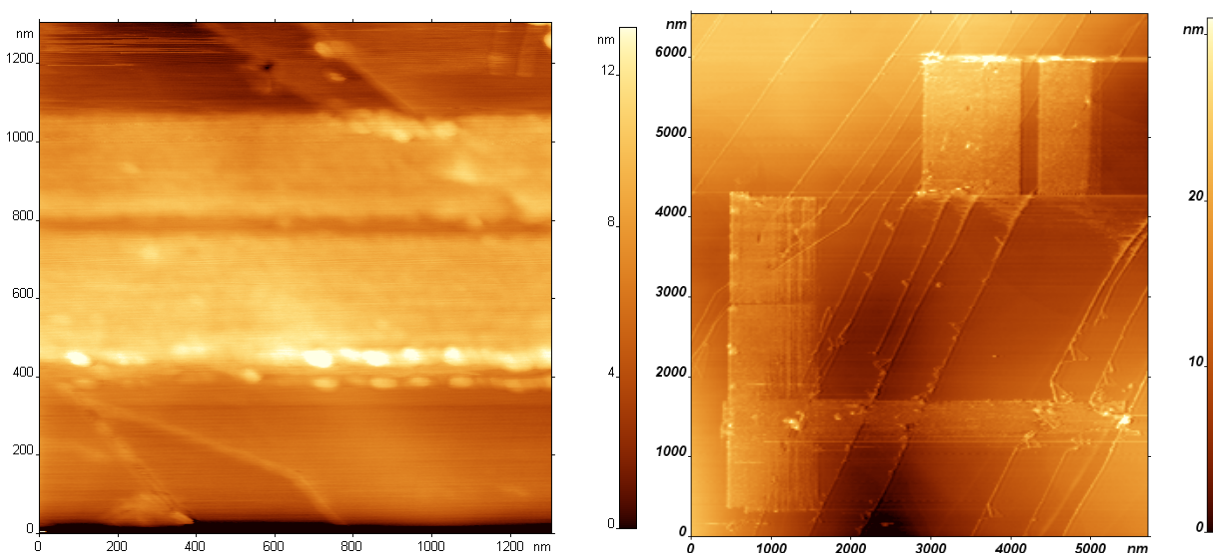


Рис. 8. Изображения полосок оксида графита выращенных с помощью зонда. Слева – изображение получено в полуконтактном режиме сканирования атомно-силового микроскопа, справа – в контактном.

При исследовании поверхности алюминия нами было получено, что возможен иной способ определения величины нарастающего оксида, не по получающемуся рельефу поверхности, а по изменению контактного сопротивления. В окисленной области оно существенно повышается, что может быть легко зафиксировано с помощью АСМ-СРМ (рис. 9). Для шероховатых поверхностей, у которых собственный рельеф несколько нанометров, зафиксировать увеличение рельефа на величину в 1 нм и менее не представляется возможным с помощью обычного атомно-силового микроскопа.

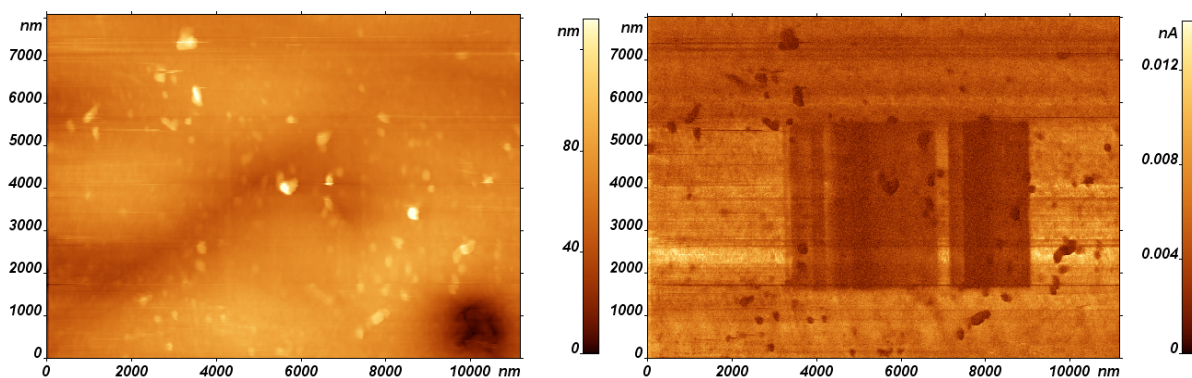


Рис. 9. Изображения поверхности алюминия напыленного на лавсан подвергнутого локальному анодному окислению. Слева приведена топография поверхности, а справа распределение тока по поверхности. На токовой картине отчетливо видны окисленные прямоугольные области.

В главе 5 приводятся экспериментальные результаты по исследованию проводящих свойств тонких пленок полианилина и исследованию комплекса ПАН-ПАМПС с помощью атомно-силовой микроскопии. Нами рассматриваются только тонкие пленки, поскольку совмещенная АСМ-СРМ дает информацию только о локальных свойствах поверхности. Никакого заметного влияния местоположения окна сканирования на образце на получаемые значения проводимости обнаружено не было.

Применение сканирующей резистивной микроскопии к исследованию полианилина позволит лучше изучить его электрические свойства, а также контролировать однородность этих свойств на микроскопических масштабах. Получение более однородных образцов позволит улучшить их макроскопические характеристики как материалов в целом, например, проводимость.

Исследовались пленки полианилина и полианилин-найлона. В лаборатории В.Ф.Иванова были получены оптические изображения пленок. На образцах наблюдалось наличие неоднородностей степени окисления вдоль поверхности пленки. Размер неоднородностей менялся от микроскопического (10 мкм) до макроскопического (1 мм). Из исследований пленок другими методами был сделан вывод об автокаталитическом характере процесса окисления и высказано предположение о наличии неоднородностей на наноуровне, вплоть до молекулярных размеров.

Первыми были получены изображения локального распределения проводимости для пленки полианилина, электрохимически нанесенной на стекло, покрытое SnO<sub>2</sub>. На рис. 11 приведены топография и проводимость поверхности. Более светлые участки изображения на картине проводимости соответствуют областям с меньшим удельным сопротивлением. Наблюдается корреляция топографии и распределения проводимости поверхности. Перепад

значений сопротивления контакта для образца составил от 3 до 5 МОм, что соответствует проводимости  $10^{-1}$  См/см. Сканирование осуществлялось кантилевером CSC17 с покрытием из карбида вольфрама и жесткостью 0,15 Н/м.

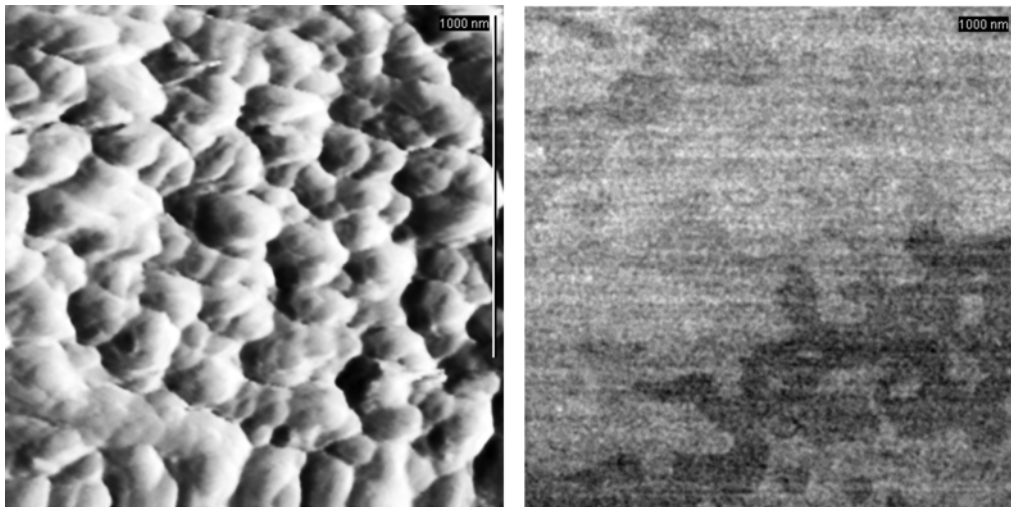


Рис. 10. Изображение рельефа и проводимости поверхности пленки полианилина, нанесенной на стекло, покрытое  $\text{SnO}_2$ . Слева - топография приведена в подсвеченном сбоку виде; справа – проводимость; более светлые участки обладают большей проводимостью.

Результаты измерений, полученные на пленке полианилина, электрохимически нанесенной на стекло, покрытое золотом, приведены на рис. 10. На рис. 10-I приведена топография поверхности, на рис. 10-II распределение локальной проводимости, на последнем цветом передана величина проводимости: белый цвет соответствует проводимости 10 См/см, черный — менее  $10^{-2}$  См/см.

Минимальное сопротивление контакта на пленке составило 80 кОм, что соответствует проводимости 10 См/см, предполагая радиус контакта при расчете 10 нм. Перепад между отдельными участками достигал 1 МОм при размере кадра  $1500 \times 1500 \text{ нм}^2$ . Сканирование осуществлялось кантилевером NSC14 с покрытием Au-Cr. Этот зонд обладает гораздо большей жесткостью по сравнению с CSC17 — 5 Н/м. Поэтому при сканировании скорее всего происходит деформация поверхности, и топографическая картина поверхности не обладает достаточной наглядностью.

Как можно видеть, значения проводимости по кадру менялись более чем на два порядка. Возможно следующее объяснение наблюдаемой корреляции топографии и проводимости поверхности. Возвышенные участки пленки являются более допированными и поэтому обладают большей проводимостью и, соответственно, меньшим удельным сопротивлением. В то время как тонкие участки пленки, допированные в меньшей степени, являются плохо проводящими.

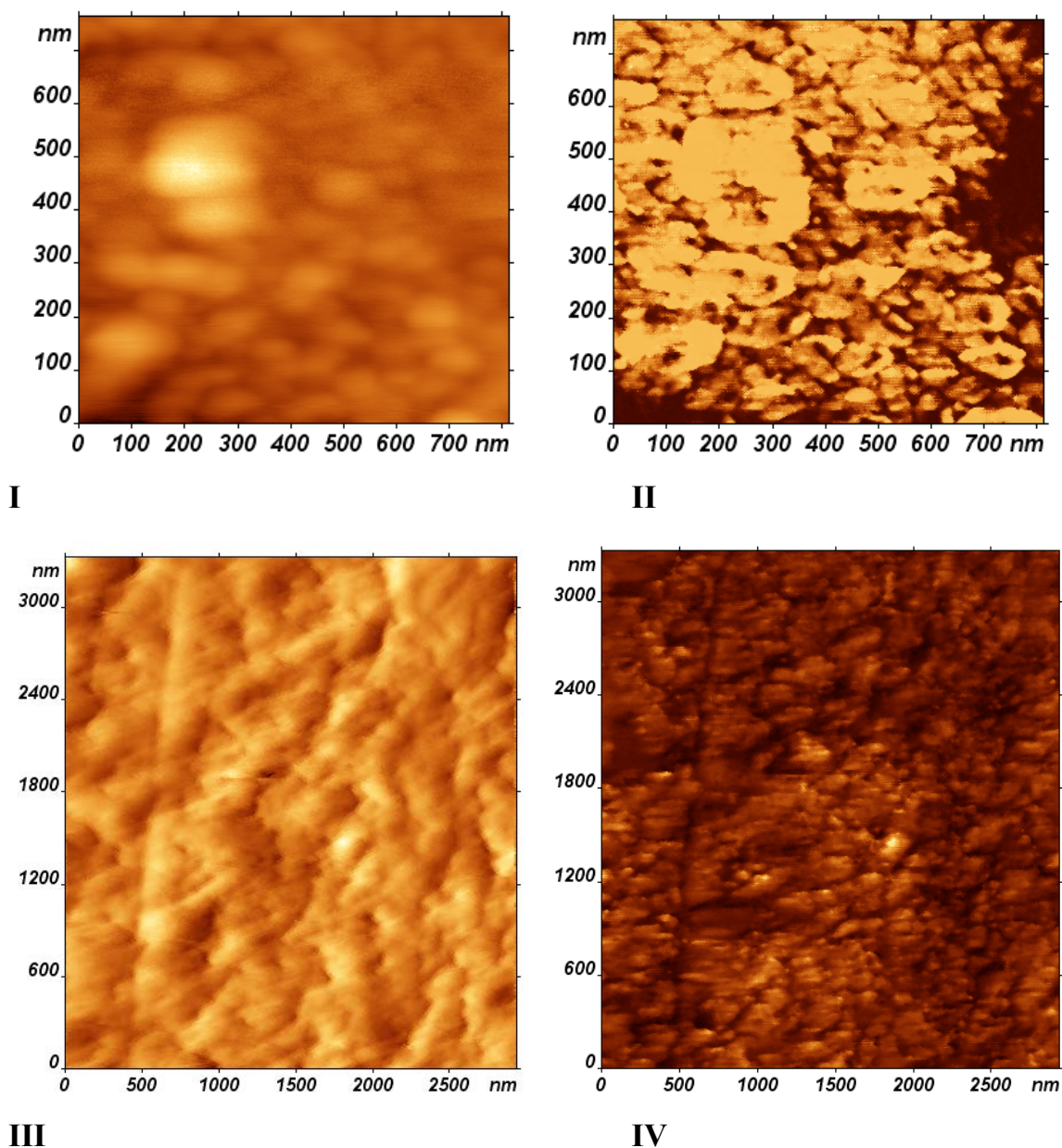


Рис. 11. Изображение поверхности полианилина (I, II) и полианилина-полиамида (III, IV). I, III — топография, II, IV — проводимость.

Приведенная на рис. 10-II картина распределения проводимости показывает наличие неоднородностей нанометровых размеров. Это дает основания также полагать и наличие неоднородностей степени окисления соответствующих масштабов.

На полианилин-найлоне (рис. 10) также наблюдалась зависимость топографии и проводимости. Видимые изменения проводимости скорее всего не связаны с изменением площади контакта. Характерное контактное сопротивление составляло 1-7 МОм.

На рис. 10-III представлена топография, рис. 10-IV — отображает проводимость соответствующего участка, черный цвет соответствует проводимости в 0.1 См/см, а белый — 1 См/см. На изображениях также наблюдается корреляция топографии и проводимости



поверхности и наличие неоднородностей в проводимости поверхности на нанометровых масштабах, но с меньшим перепадом значений.

Полимерные комплексы являются перспективными в плане получения новых свойств материалов. Комплексы на основе полианилина позволяют сочетать его электрические и оптические свойства с механическими и химическими свойствами других полимеров. Синтез полианилина в форме нанотрубок, наноцилиндров и нановолокон, является перспективным в связи с разработкой методов создания наноустройств, которые могли бы использоваться как высоко чувствительные датчики и сенсоры. Для получения таких структур применяются различные методы. В частности, проведение химического синтеза в присутствии вторичных допантов, имеющих сложную химическую структуру, вследствие чего в растворе формируются нанотрубки различных размеров. Как правило, диаметр трубки варьирует от десятков до сотен нанометров.

На рис. 12 приведены характерные изображения поверхности слюды после обработки комплексом ПАН-ПАМПС. После высыхания растворителя на поверхности остаются объекты, имеющие вытянутую форму, иногда соединяющиеся друг с другом.

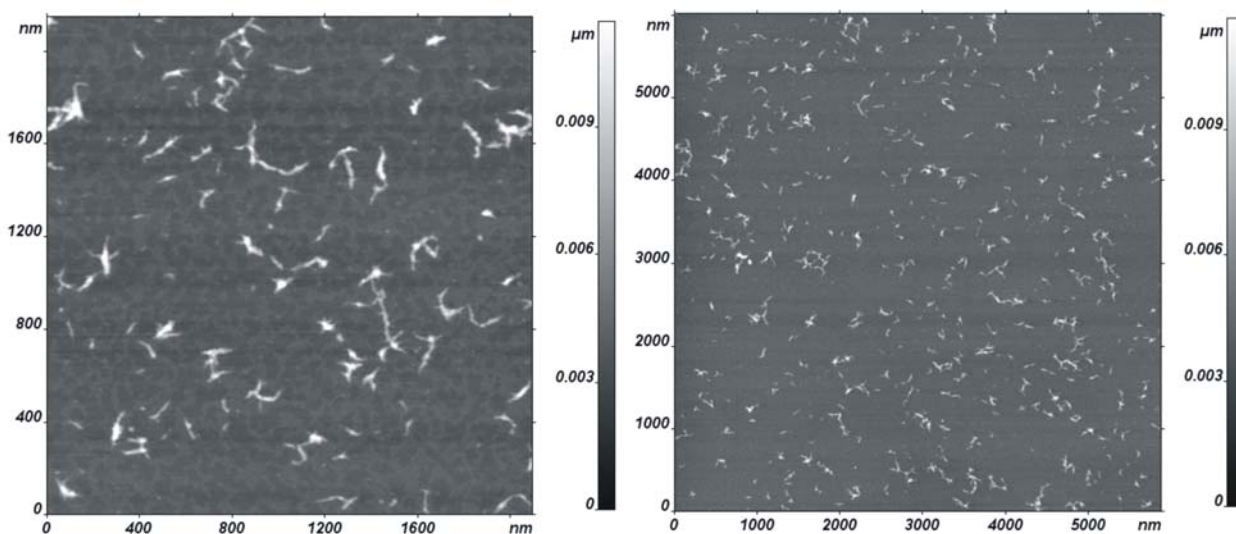


Рис. 12. Изображения отдельных ассоциатов молекул комплекса ПАН-ПАМПС на поверхности слюды. Концентрация молекул комплекса в растворе составляет  $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ .

Таким образом, были обнаружены отдельные ассоциаты молекул комплекса в виде нановолокон с характерными геометрическими размерами: 2-10 нм по высоте, 20-40 нм по ширине, 100-200 нм по длине.

На основе полученных данных можно заключить, что получаемый при таком процессе матричного синтеза интерполимерный комплекс ПАН-ПАМПС является растворимым в воде вплоть до молекулярных ассоциатов. Исходя из размеров получающихся объектов, можно сделать вывод, что раствор интерполимерного комплекса с соотношением

ПАН:ПАМПС, равным 1:2, в воде является молекулярно дисперсным. Таким образом, были получены нанобъекты полимерного комплекса полианилина (ПАН) и полисульфокислоты.

Далее была проверена стабильность водного раствора комплекса. Для этого из полученного комплекса получали раствор с концентрацией  $4 \cdot 10^{-4}$  М, который сохранялся в течение 1 года. Образцы готовились путем разбавления данного раствора до  $2 \cdot 10^{-5}$  М, сначала сразу после синтеза, затем - через год хранения.

Никаких существенных различий, видимых в АСМ, на получаемых образцах обнаружено не было. Ниже, на рис. 13 приведены изображения поверхности слюды, получающиеся после нанесения раствора сразу после синтеза и через год хранения.

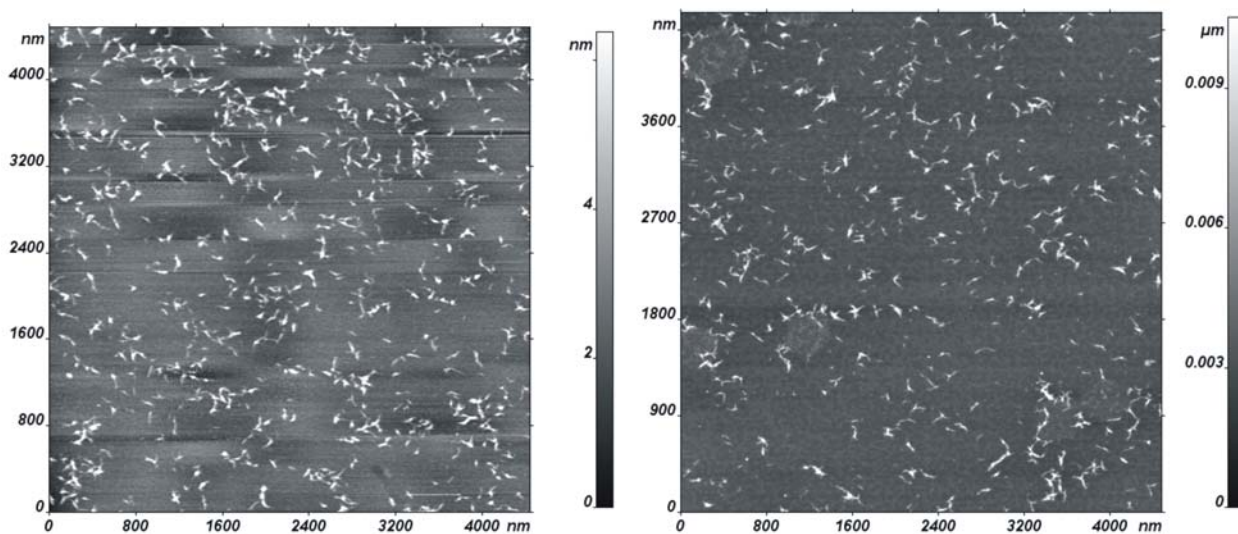


Рис. 13. Изображения отдельных ассоциатов молекул комплекса ПАН-ПАМПС на поверхности слюды. Слева — картина, полученная сразу после синтеза, справа — через год хранения раствора.

Для полученных, спустя год, образцов также были проведены измерения геометрических размеров объектов. Измерения показали, что размеры объектов не претерпели изменений и в среднем составили 2-10 нм по высоте, 20-40 нм по ширине, 100-200 нм по длине. Гистограммы распределения объектов по высотам приведены на рис. 14. Исходя из полученных распределений, можно оценить среднюю характерную высоту молекулы комплекса в 1,7 нм, что следует из оценки расстояния между пиками.

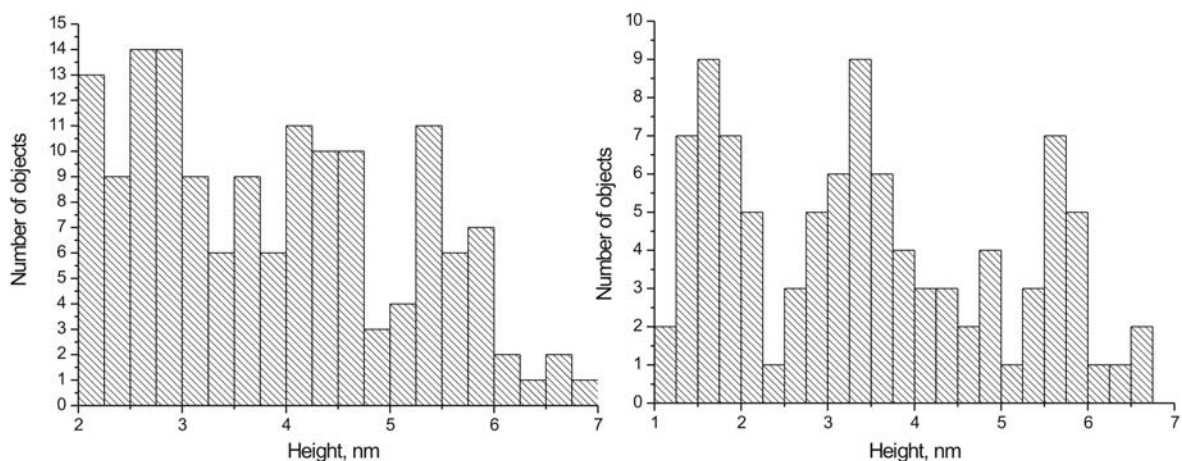


Рис. 14. Распределение по высотам ассоциатов молекул комплекса ПАН-ПАМПС. Слева — гистограмма, полученная сразу после синтеза, справа — через год хранения раствора.

Таким образом, можно заключить, что раствор интерполимерного комплекса ПАН-ПАМПС в воде обладает высокой стабильностью, причем отдельные ассоциаты стабильны в растворе и не обладают тенденцией к агрегации.

Простота синтеза интерполимерного комплекса такого состава, также как простая процедура приготовления их истинных растворов и нанесение на подложки, открывает новые возможности их применения для разработки наноструктур.

В главе 6 приводятся основные итоги и выводы по проделанной работе

## Выводы

1. При исследовании поверхности графита с помощью совмещенной атомно-силовой и сканирующей резистивной микроскопии были обнаружены вариации контактного сопротивления между различными графитовыми террасами. Для объяснения были предложены модели граничных сопротивлений и адсорбционного мешка.
2. Впервые на графите наблюдалось влияние дислокационных дефектов находящихся под поверхностью и не видимых в топографии, на сопротивление контакта зонд-поверхность, также была визуализирована доменная граница.
3. Обнаружен эффект локального анодного окисления графита и напыленного алюминия с помощью совмещенной атомно-силовой и сканирующей резистивной микроскопии. При этом впервые наблюдалось образование оксида графита и было экспериментально измерено значение параметра реакции  $\gamma = (0.59 \pm 0.02)$ .
4. Обнаружено несоответствие между механическим контактом, понимаемым как момент появления сил отталкивания между зондом и поверхностью, и электрическим контактом, понимаемым как момент появления тока протекающего через зонд.
5. С помощью совмещенной атомно-силовой и сканирующей резистивной микроскопии впервые обнаружена неоднородность проводящих свойств равномерно нанесенных тонких пленок полианилина на масштабах менее 1 мкм.
6. С помощью атомно-силовой микроскопии был впервые охарактеризован комплекс ПАН-ПАМПС (1:2) и показана возможность его молекулярной растворимости до ассоциатов состоящих из нескольких молекул причем:
  - a. Наблюдаемые отдельные ассоциаты молекул комплекса имеют вытянутую форму с размерами по высоте 2-10 нм, ширине 20-40 нм, длине 100-200 нм.
  - b. Молекулярный раствор комплекса стабилен на временном интервале более одного года.
  - c. Была показана неизменность геометрических размеров ассоциатов молекул комплекса по прошествии этого времени.

## Список публикаций по теме диссертации

1. Грибкова О.Л., Мешков Г.Б., Иванов В.Ф., Некрасов А.А., Исакова А.А., Ванников А.А., Яминский И.В., Исследование нанообъектов в водных растворах интерполимерных комплексов полианилина с поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропан-сульфоновой кислотой) // Четвертая Всероссийская Каргинская Конференция «Наука о полимерах 21-му веку» 29 января-2 февраля 2007 г., Москва, МГУ, Тезисы устных и стендовых докладов, стр. 103
2. O.L. Gribkova, V.F. Ivanov, A.A. Isakova, A.A. Nekrasov, A.V. Vannikov, G.B. Meshkov, I.V. Yaminsky, Nanoobjects of Interpolymer Complexes of Polyaniline and Polysulfonic Acid in Aqueous Solutions, // International Conference of Nanoscience and Technology, NANO 9 meets STM'06, Basel, Switzerland, July 30 – August 4, 2006, p. 283
3. Синицына О.В., Мешков Г.Б., Яминский И.В., Визуализация дефектов на поверхности графита методами зондовой микроскопии, // Пятая Международная конференция “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”, 18-23 октября 2006 г., Москва, МГУ, Сборник тезисов докладов, стр. 166
4. Мешков Г.Б., Яминский И.В., Сканирующая резистивная микроскопия графита, // Пятая Международная конференция “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”, 18-23 октября 2006 г., Москва, МГУ, Сборник тезисов докладов, стр. 125
5. Dubrovin E.V., Filonov A.S., Meshkov G.B., Sinitsyna O.V. and Yaminsky I.V., Characterization of carbon nanotubes with atomic force microscopy, // Summer school on nanotubes, International School NanoSciencesTech, Cargèse, Corsica, France, July 3-15, 2006, p. 79
6. V.F. Ivanov, O.L. Gribkova, S.V. Novikov, A.A. Nekrasov, A.A. Isakova, A.V. Vannikov, G.B. Meshkov, I.V. Yaminsky, «Redox heterogeneity in polyaniline films: from molecular to macroscopic scale», Synthetic Metals, 152, 153-156 (2005)
7. Г.Б.Мешков, В.Ф.Иванов, И.В.Яминский, Сканирующая резистивная микроскопия полианилина, Высокомолекулярные соединения, серия Б, том 47, № 11, 2060-2063 (2005)

8. V. Ivanov, O. Gribkova, A. Isakova, A. Nekrasov, A. Vannikov, G. Meshkov, I. Yaminsky, Redox Heterogeneity Of Polyaniline At Various Scales: Structure And Properties, // Book of abstracts "European polymer congress 2005", Moscow, Russia June 27-July 1, p. 47
9. G. Meshkov, A. Filonov, I. Yaminsky, Scanning Resistance Microscopy of Conductive Polymers, // Book of abstracts "European polymer congress 2005", Moscow, Russia June 27-July 1, p. 135
10. Мешков Г.Б., Иванов В.Ф., Яминский И.В., Сканирующая резистивная микроскопия проводящих полимеров, // Сборник тезисов международной конференции "Физико-химические основы новейших технологий XXI века ", Москва, 30 мая – 4 июня 2005, т. 1, ч. 2, с. 335
11. Мешков Г.Б., Изучение полимеров методом сканирующей резистивной микроскопии, // Сборник тезисов конференции "Малый полимерный конгресс", Москва, 29 ноября – 1 декабря 2005, с. 107
12. В.Ф.Иванов, А.А.Некрасов, О.А.Грибкова, А.В.Ванников, М.Ю.Яблоков, Г.Б.Мешков, И.В.Яминский, "Многоуровневая редокс-гетерогенность в полианилиновых слоях", Тезисы III Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры-2004", Москва, 27 января – 1 февраля, 2004, т.1, с.195.
13. Г.Б.Мешков, В.Г.Сергеев, И.В.Яминский, "Метод сканирующей резистивной микроскопии для исследования проводящих полимеров", Тезисы III Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры-2004", Москва, 27 января – 1 февраля, 2004, т.1, с.317.
14. V.F.Ivanov, O.L.Gribkova, A.A.Nekrasov, A.V.Vannikov, G.B.Meshkov, I.V.Yaminsky "Multilevel Redox Heterogeneity In Polyaniline Films: From Molecular To Macroscopic Scale", Materials Science and Engineering C, 23, 953-957, (2003).