

ИЗМЕРЕНИЕ ТОКОВ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА

¹Ильясов В.Х.*, ²Карамов Д.Д., ²Лачинов А.Н.,
³Пономарев А.Ф., ³Мошелев А.В., ¹Богданов Н.П.

¹Ухтинский государственный технический университет
²Институт физики молекул и кристаллов Российской академии наук
³Бирский филиал Башкирского государственного университета

*vilyasov@ugtu.net

Проведено измерение токов деполяризации многослойных полимерных пленок полидифениленфталида с помощью метода термостимулированной деполяризации в диапазоне от 170 до 373 К. На основании экспериментальных данных показана зависимость температуры положения максимума пика тока деполяризации, высвобождаемый в процессе нагревания образца заряд и энергии активации релаксационных процессов от числа слоев полимерной пленки. Значение напряженности поляризующего электрического поля составляло 8×10^6 В/м. Скорость изменения температуры составляла 5 К/мин. На спектрах тока деполяризации обнаружены две области. Первая область интерпретируется в приближении дипольного заряда. Вторая область объясняется наличием широкого распределения ловушек, занятых инжектируемыми зарядами.

Ключевые слова: термоактивационная спектроскопия, токи термостимулированной деполяризации, полидифениленфталит, тонкая полимерная пленка.

MEASUREMENT OF DEPOLARIZATION CURRENTS OF MULTILAYER POLYMER FILMS OF POLYDIPHENYLENE PHTHALIDE

¹Vilyasov V.Kh., ²Karamov D.D., ²Lachinov A.N.,
³Ponomarev A.F., ³Moshelev A.V., ¹Bogdanov N.P.

¹Ukhta state technical university
²Birsk branch of Bashkir state university
³Institute of physics of molecules and crystals Ufa scientific center
of the Russian Academy of Sciences

The depolarization currents of multilayer polymer films of polydiphenylene phthalide were measured using the method of thermally stimulated depolarization in the range from 170 to 373 K. Based on experimental data, the dependence of the temperature of the maximum position of the peak of the depolarization current, the charge released during heating of the sample and the activation energy of relaxation processes on the number of layers of the polymer film is shown. The value of the polarizing electric field strength was 8×10^6 V/m. The rate of temperature change was 5 K/min. Two regions were detected on the depolarization current spectra. The first region is interpreted in the dipole charge approximation. The second area is explained by the presence of a wide distribution of traps occupied by injected charges.

Keywords: thermal activation spectroscopy, thermally stimulated depolarization currents, polydiphenylene phthalide, thin polymer film.

Метод ТСД известен уже много лет и используется исследователями для изучения различных механизмов образования электретов, а также для изучения процессов хранения и распада заряда в полимерных электретах [1]. Это традиционный метод, широко используемый для исследования переноса зарядов, их накопления и свойств диэлектрической релаксации в твердых веществах, таких как легированные и нелегированные полимеры, изоляторы, полупроводники и сложные гетерогенные полимерные системы. В основе метода термостимулированной деполяризации лежит анализ токов, возникающих в

результате размораживания вращательной подвижности полярных фрагментов макромолекул, поляризованных, а затем замороженных во внешнем электрическом поле. В экспериментах регистрируется зависимость токов деполяризации от температуры при нагревании. Исследования органических материалов методом ТСД продемонстрировали высокую чувствительность на структуру и состав материалов [2, 3], взаимодействия гетерогенных полимерных систем [4] и многослойных полимерных пленок [5].

Ранее в работе [6] было установлено, что граница раздела двух пленок несопряженного полимера полидифениленфталида (ПДФ) может служить фронтом рекомбинации экситонов. Наличие образования межфазной границы двух пленок ПДФ, изготовленных из раствора полимера методом центрифугирования, обнаружено в работе [7]. Подобные границы раздела обладают отличными от объема свойствами [8]. Известно, что на гетероинтерфейсе двух полимерных пленок образуется более плотная, структурированная упаковка молекул. Одним из объяснений уникальных явлений на границе раздела пленок ПДФ, возможно, является межфазная поляризация Максвелла-Вагнера [9]. Наличие подобных интерфейсов должно существенным образом отразиться на токах ТСД.

Для исследования процессов межфазной поляризации в тонкопленочных полимерных структурах были изготовлены и исследованы методом ТСД многослойные пленки полидифениленфталида. Металлические электроды изготовлены методом термодиффузионного испарения металла в вакууме. В качестве материала электродов использовались медь, алюминий. Толщина электродов составляла 100 нм.

Полимерные пленки изготавливались методом центрифугирования из раствора в циклогексаноне при 2000 об/мин в течение 30 с. Концентрация раствора составляла 2,5 вес. %. Каждый слой полимерной пленки подвергался предварительной сушке при комнатной температуре в течение 30 мин, затем процедуре отжига в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 60 мин для удаления остатков растворителя. Количество слоев полимерной пленки варьировалось от 1 до 7 слоев. Толщина полимерной пленки контролировалась методом АСМ, которая составляет для одной пленки 150 нм.

Измерение токов деполяризации проводилось по классической методике, описанной в работах [10, 11]. Для поляризации полимерной пленки на образец подавалось электрическое поле при комнатной температуре, а затем вся структура охлаждалась в приложенном поле до температуры 170 К. Диапазон температур измерения токов ТСД выбран исходя из работ [12, 13]. В области температур 170–373 К наблюдались наиболее интенсивные термостимулированные процессы, связанные с дипольной релаксацией поляризованных и инжектированных объемных зарядов. В настоящей работе полимерный образец подвергался воздействию поляризующего поля величиной 8×10^6 В/м. Полное время поляризации образца составляло в среднем 45 минут. При измерении тока деполяризации поляризованный образец накоротко замыкали через микровольтнаноамперметр Ф136, включенный в режим измерения тока. Затем образец нагревался по линейному закону с постоянными скоростями изменения температуры, равными 5 К/мин.

При измерении температурных зависимостей токов деполяризации были получены результаты, которые представлены на *рис. 1*. На представленных зависимостях можно выделить две области, связанных с ростом значения тока деполяризации.

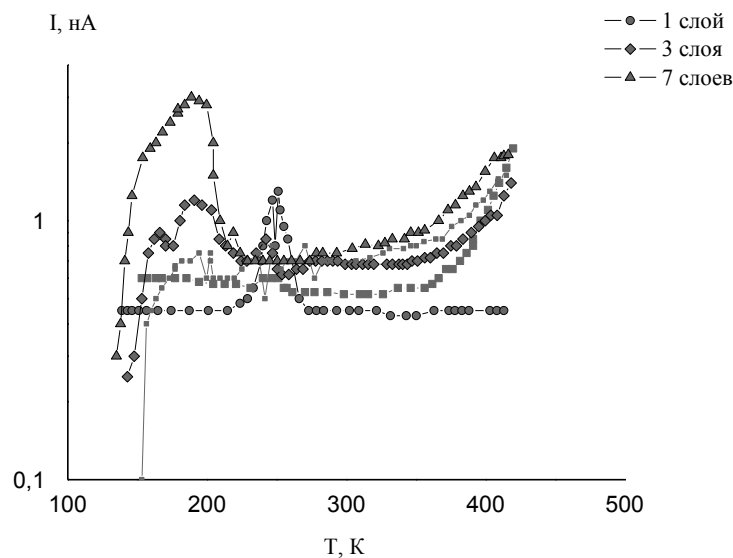


Рис. 1. Зависимости токов деполяризации от количества слоев полимерной пленки. Скорость изменения температуры 5 К/мин

Положение первой области изменяется от количества слоев полимерной пленки. Для однослойного образца она расположена примерно от 230 до 280 К. Для трех- и семислойного образца область смещается в область более низких температур и находится в диапазоне от 150 до 210 К.

Вторая область – высокотемпературная, в которой начинается рост значения тока деполяризации всех образцов, кроме однослойного. Для остальных образцов ее начало изменяется в зависимости от количества полимерных пленок. Можно заметить из *рис. 1*, что с увеличением слоев пленок происходит смещение начала роста значений тока деполяризации в более низкие температуры. Так, для трехслойного образца рост значения тока деполяризации начинается около 340 К, а для семислойного – около 280 К.

Примерно с температуры 350 К наблюдается высокотемпературная область, в которой начинается рост значения тока деполяризации всех образцов, кроме однослойного. Причем можно увидеть, что с увеличением слоев полимерных пленок значения тока больше.

Для анализа полученных температурных зависимостей токов деполяризации были рассчитаны значения энергии активации для первой области. В *табл. 1* приведены значения температуры положения максимума пика тока деполяризации, высвобождаемый в процессе нагревания образца заряд и энергии активации релаксационных процессов для первой области, в зависимости от условий формирования тонкой полимерной пленки. Энергии активации E_a были оценены методом положения температурного пика, в формуле (1) [10]. Для расчета энергии активации по положению температурного пика использовалась формула

$$E_a = \frac{kT_m^2 I_m}{\sigma(T_m)\beta}, \quad (1)$$

где k – коэффициент Больцмана, I_m – максимальный ток соответствующего пика в спектре ТСД, T_m – температура максимума соответствующего пика тока ТСД, $\sigma(T_m)$ – заряд, высвобожденный в процессе релаксации, β – скорость нагревания.

Таблица 1

Значения T_m , $\sigma(T_m)$ и E_a для первой области в зависимости от числа слоев

Число слоев, шт	Температура положения максимума пика, К	Высвобождаемый заряд, $\times 10^{-9}$ Кл	Энергия активации, эВ
1	250	216	0,40
3	190	252	0,29
7	190	990	0,11

Экспериментальные результаты для спектров ТСД образцов показали, что общий накопленный заряд в объеме значительно увеличивается по мере увеличения количества слоев полимера. Увеличение высвобождаемого заряда в первой области можно связать с увеличением числа диполей, участвующих в процессе поляризации и, соответственно, деполяризации. Причина столь высокой концентрации захваченных зарядов во второй области, скорее всего, связана с наличием широкого распределения ловушек, занятых инжектируемыми зарядами.

Библиография

1. Lee J., Kim J. Material properties influencing the charge decay of electret filters and their impact on filtration performance // *Polymers*. 2020 V. 12, N 3. P. 721.
2. Пономарев А.Ф., Мошелев А.В., Ильясов В.Х., Лачинов А.Н., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Шарапов Д.С., Корнилов В.М. Новые возможности эффективного влияния на транспорт зарядов во фталидсодержащих полиарилэнэфиркетонах // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. 2009. Т. 51, № 7. С. 1300–1305.
3. Пономарев А.Ф., Мошелев А.В., Ильясов В.Х., Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Шарапов Д.С., Буракова А.О., Улитин Н.В. Исследование спектров тока термостимулированной деполяризации сополимеров полиарилэнэфиркетон // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. Т. 17, № 4. С. 159–163.
4. Saxena P., Shukla P. Studies of the effect of temperature on charge accumulation in PVDF-PMMA double-layered thin films based on depolarization current measurements // *Journal of Elastomers & Plastics*. 2021. V. 53, N 7. P. 886–901.

5. Li Y., Cheng S., Wang S., Yuan C., Luo Z., Zhu Y., Hu J., He J., Li Q. Multilayered ferroelectric polymer composites with high energy density at elevated temperature // *Composites Science and Technology*. 2021. V. 202. P. 108–594.

6. Лежнев С.К., Юсупов А.Р., Галиев А.Ф., Корнилов В.М., Гадиев Р.М., Лачинов А.Н. Электролюминесценция полимерной пленки, содержащей границу раздела полимер/полимер // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2019. Т. 110, № 7. С. 437–442.

7. Gadiev R.M., Lachinov A.N., Kornilov V.M., Salikhov R.B., Rakhmееv R.G., Yusupov A.R. Anomalous high conductivity along the interface of two dielectric polymers // *Jetp Lett*. 2010. V. 90. P. 726–730.

8. Yusupov A.R., Gadiev R.M., Lachinov A.N., Kornilov V.M., Kalimullina L.R., Galiev A.F., Kian M., Salazkin S.N. Effect of polymer structure on the transport properties along the polymer/polymer interface // *Synthetic Metals*. 2021. V. 274. P. 116–733.

9. Saxena P., Shukla P., Gaur M.S. Dielectric behavior and structural characterization of polymeric double layer thin films // *Journal of Applied Polymer Science*. 2019. V. 136, N 27. P. 47–724.

10. Лучейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184 с.

11. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.М. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.

12. Лачинов А.Н., Ильясов В.Х., Пономарев А.Ф. О механизмах термостимулированной деполяризации в полидифениленфталиде // *Химическая физика*. 2009. Т. 28, № 8. С. 78–83.

13. Ionov A.N., Lachinov A.N., Rivkin M.M., Tuchkevich V.M. Low-resistance state in polydiphenileneftalide at low temperatures // *Solid State Communs*. 1992. V. 82, N 8. P. 609–611.