

УДК 539.21

DOI: 10.31040/2222-8349-2021-0-1-75-80

**ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДЕФЕКТОВ
В ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДАХ**

© А.В. Мошелёв, А.Ф. Пономарёв, С.Н. Салазкин, В.В. Шапошникова

Методом термостимулированного тока (ТСТ) проведено исследование параметров ловушечных состояний в тонких пленках полимеров класса полиариленфталидов разного химического строения. В качестве объектов исследования были использованы полимеры класса полиариленфталидов полидифениленфталид (ПДФ) [1] и фталидсодержащие статистические сополиариленэфиркетоны (со-ПАЭК) [2]. Установлено, что энергия активации ловушечных состояний существенно зависит от концентрации фталидсодержащих фрагментов.

Ключевые слова: электроактивные полимеры, полидифениленфталид, ловушечные состояния, тонкие пленки, фталидные группировки, термостимулированные токи.

Введение. Полиариленфталиды в последние годы привлекают все большее внимание своими необычными электрическими свойствами, которые наиболее полно исследованы для полидифениленфталидов (ПДФ) [1]. В работе [3] обсуждается возможность влияния на электрофизические свойства таких полимеров путем изменения химического строения полиариленфталидов.

Поскольку полимеры данного класса являются диэлектриками, то их электронные свойства существенным образом должны зависеть от ловушечных состояний, которые, помимо структурных дефектов, могут быть обусловлены их конкретной химической структурой. Полиариленфталиды обладают неупорядоченной структурой и относятся к аморфно-кристаллическим полимерам со степенью кристалличности, достигающей 15%. Под степенью кристалличности в данном случае понимается доля взаимно упорядоченных, по жидкокристаллическому принципу, элементов скелетных частей макромолекул. Это приводит к слабому межмолекулярному взаимодействию. В электрофизическом плане это

проявляется в переносе носителей заряда по электрически активным центрам (ловушкам), с конкретным видом распределения по энергии в запрещенной зоне. В свою очередь концентрация и вид таких центров в существенной степени определяют такие параметры, как концентрации свободных и локализованных носителей заряда, подвижность носителей заряда и другие. Измерение спектров термостимулированного тока (ТСТ) позволяет получить полезную в этом смысле информацию. Так, в работе [4] использование этого метода в сочетании с методом термостимулированной деполяризации дало возможность разделить по температуре вклады, носящие преимущественно электронный характер и, обусловленные внутримолекулярными термическими возбуждениями. С помощью метода ТСТ можно с достаточно высокой достоверностью проследить за изменением энергетических и количественных характеристик ловушечных состояний при изменении концентрации центров захвата в полимере, роль которых могут играть функциональные группы атомов в макромолекуле.

МОШЕЛЁВ Алексей Васильевич – к.ф.-м.н., Башкирский государственный университет, Бирский филиал, e-mail: moshelev-alexey@mail.ru

ПОНОМАРЁВ Александр Федорович – к.ф.-м.н., Башкирский государственный университет, Бирский филиал, e-mail: ponomaf@list.ru

САЛАЗКИН Сергей Николаевич – д.х.н., Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, e-mail: snsal@ineos.ac.ru

ШАПОШНИКОВА Вера Владимировна – д.х.н., Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, e-mail: vsh@ineos.ac.ru

В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование параметров ловушечных состояний в тонких пленках полимеров фталидсодержащих сополимеров класса полиариленфталидов при изменении их химического строения.

Объекты и методы исследований. В качестве объектов исследования были использованы полимеры класса полиариленфталидов полидифениленфталид (ПДФ) и фталидсодержащие статистические сополиариленэфиркетоны (со-ПАЭК) (рис. 1).

Выбор полидифениленфталита был обусловлен тем, что в его химической структуре на каждое мономерное звено приходится одна фталидная группировка. В связи с этим его удобно использовать в качестве реперного образца имеющего максимальную концентрацию фталидных группировок на структурное звено молекулы по сравнению с со-ПАЭК.

Экспериментальный образец (рис. 2) представлял собой многослойную структуру типа «сэндвич» металл–полимер–металл. Металлические электроды изготавливались методом термодиффузионного напыления в вакууме. Первый электрод осаждался на поверхность стеклянной полированной пластины, которая служила подложкой для всего образца. Полимерная пленка наносилась методом центрифугирования из раствора в циклогексаноне. Второй (верхний)

электрод наносился на поверхность полимерной пленки. Качество и толщина каждого слоя контролировались оптическими методами и с помощью атомно-силовой микроскопии. Характерная толщина полимерной пленки в данной работе составляла 800 нм.

Электрическая схема эксперимента приведена на рис. 3. Напряжение от источника питания (ИП), подавалось через делитель напряжения $R_{дел}$ на участок схемы, состоящий из последовательно соединенных двух резисторов и экспериментального образца (ЭО). Эталонный резистор $R_{эт}$, сопротивление которого точно известно, применялся для измерения падения напряжения на нем, которое в дальнейшем пересчитывалось в силу тока, протекающего по данному участку схемы. Балластное сопротивление $R_{бал}$ служило для ограничения тока, протекающего через образец. Образец помещался в вакуумный криостат и охлаждался до температуры, близкой к температуре жидкого азота. Затем для обеспечения условий равномерного заселения ловушек он облучался источником ультрафиолетового излучения (ртутная лампа) в течение 15 мин. Далее образец нагревался с постоянной заданной скоростью при постоянной разности потенциалов на электродах. Нагревание образца продолжалось до температуры 450 К, поскольку при более высоких температурах никаких особенностей на экспериментальных зависимостях не наблюдалось.

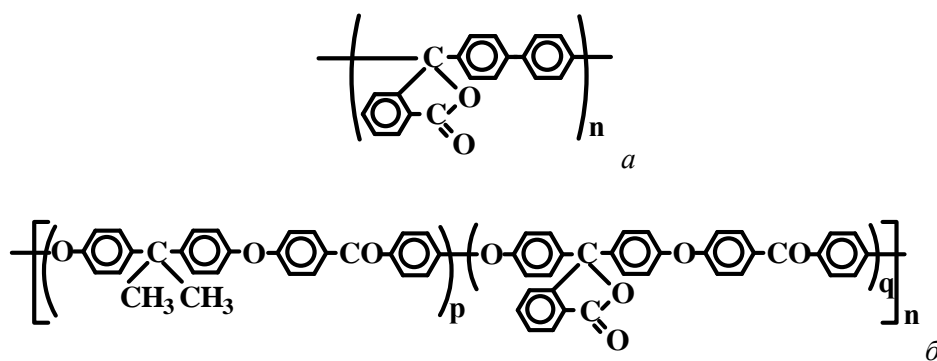


Рис. 1. Структурные формулы ПДФ (а) и со-ПАЭК при p/q от 0.99/0.01 до 0.5/0.5 мол. (б)



Рис. 2. Структура образца: 1 – стеклянная подложка; 2 – нижний металлический электрод; 3 – верхний металлический электрод; 4 – полимерная пленка

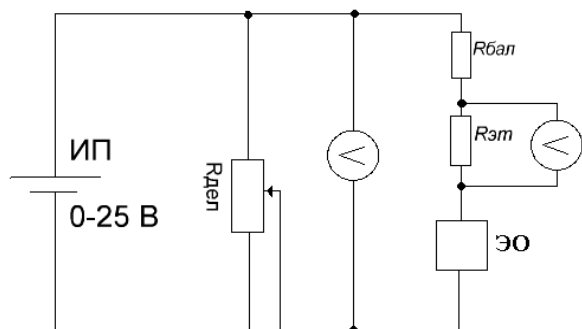


Рис. 3. Электрическая схема эксперимента

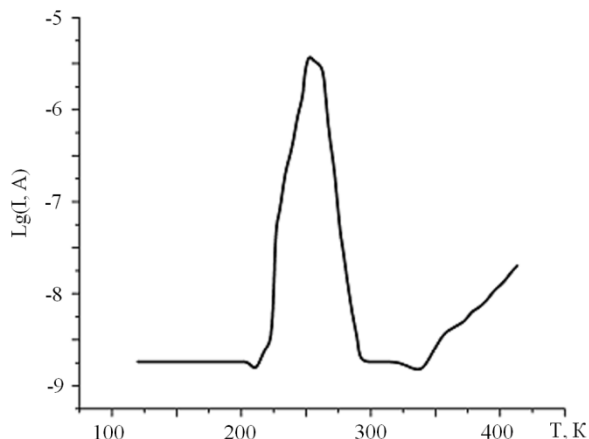


Рис. 4. Спектр ТСТ структуры алюминий–ПДФ–алюминий, измеренный при скорости нагревания 5 К/мин и напряжении на образце 15 В. Толщина полимерной пленки 800 нм.

Результаты измерения и выводы. На рис. 4 представлен типичный спектр ТСТ ПДФ, полученный на структуре алюминий–ПДФ–алюминий. Спектр имеет особенность в виде четко выраженного пика при температуре 254 К. Полученные данные позволяют оценить энергию активации ловушечных состояний по способу температурного положения пика [5]:

$$W = 23kT_m, \quad (1)$$

где T_m – температура максимума пика, k – постоянная Больцмана. Способ температурного положения пика может быть использован лишь для грубой оценки энергии активации, поскольку числовой коэффициент в (1) зависит от значений эффективного частотного фактора, скорости нагревания и от порядка кинетики релаксационного процесса. Поэтому так же был произведен расчет глубины залегания ловушечных состояний по методу начального подъема кривой ТСТ, известный в литературе как способ Гарлика–Гибсона [6]. Наклон прямой, получающийся при построении начального участка пика термостимулированного тока в координа-

тах Аррениуса, также позволяет рассчитывать энергию активации:

$$\frac{d \ln I(T)}{d(1/kT)} \approx -W. \quad (2)$$

Дополнительно использован способ частичной полуширины пика [7]. Суть этого способа заключается в следующем. По кривой термостимулированного тока наряду с температурой максимума определяются низкотемпературная (ΔT_-) и высокотемпературная (ΔT_+) полуширины пика, т.е. интервал температур, в пределах которых термостимулированный ток больше или равен половине своего максимального значения. Из условия:

$$I(T_m - \Delta T_-) = I(T_m + \Delta T_+) = \frac{1}{2} I(T_m) \quad (3)$$

можно получить выражение для расчета энергии активации по полуширине пика:

$$W = G_- \frac{kT_m (T_m - \Delta T_-)}{\Delta T_-} = G_+ \frac{kT_m (T_m + \Delta T_+)}{\Delta T_+}, \quad (4)$$

где G_- , G_+ – коэффициенты, величины которых зависят от порядка кинетики релаксационного процесса и значения эффективного частотного фактора. Согласно [8], в случае кинетики релаксации первого порядка коэффициент G_- в формуле (4) может принимать значения от 1.42 (при $\omega_s \approx 10^{12} \text{ c}^{-1}$, т.е. слабый перезахват) до 1.5 (при $\omega_s \approx 10^8 \text{ c}^{-1}$, т.е. сильный перезахват). Энергии активации в данном случае, рассчитанная по температурному положению максимума пика составляет 0.51 эВ, а способу Гарлика–Гибсона и частичной полуширины пика – 0.53 эВ.

Поскольку коэффициент G_- зависит от степени перезахвата, мы определили эффективный частотный фактор по формуле [9]:

$$\omega_s = \frac{W^2 \beta}{2k^2 T_m^3} \exp\left(\frac{W}{kT_m}\right), \quad (5)$$

предполагая, что имеет место сильный перезахват. Поскольку в случае слабого перезахвата эффективный частотный фактор в принципе не может быть найден подобным образом, так как на кривой ТСТ максимум просто отсутствует [9].

Параметр W в (5) – энергия активации, значение которого для расчета ω_s принималась из оценок по способу Гарлика–Гибсона. В данном случае $\omega_s = 1.64 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$.

Таким образом, по спектру ТСТ для ПДФ, удастся оценить глубину залегания ловушечных

состояний, а также эффективный частотный фактор, по значению которого можно сделать вывод, что в исследуемом материале термостимулированные процессы сопровождаются сильным перезахватом.

Спектры ТСТ для со-ПАЭК представлены на рис. 5.

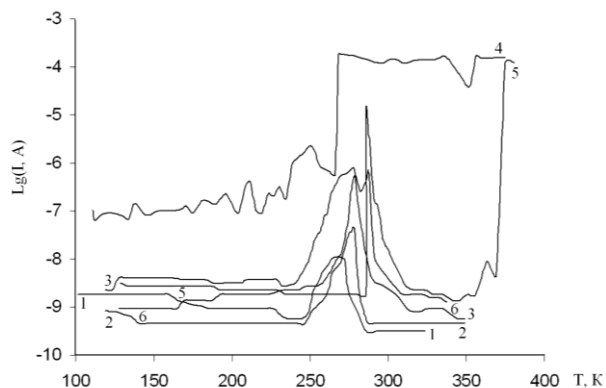


Рис. 5. Спектры ТСТ на образцах с различным содержанием фталидного фрагмента: кривые 1 – 1%, 2 – 3%, 3 – 5%, 4 – 10%, 5 – 15%, 6 – 20%. Напряжение на образце 5 В, скорость нагревания 5 К/мин.

Для всех исследованных полимеров характерно наличие одного широкого пика в области температур от 250 до 300 К. Однако существуют отличия в расположении максимума пика, а также формы пика, которые могут свидетельствовать о влиянии химической структуры на расположение и концентрацию ловушечных состояний.

На рис. 6. представлена зависимость величины термостимулированного тока в максимуме пика ТСТ от процентного содержания группы с фталидным фрагментом (ФФ). Хорошо видно, что эта зависимость носит экстремальный характер с максимумом при 15% ФФ группировок.

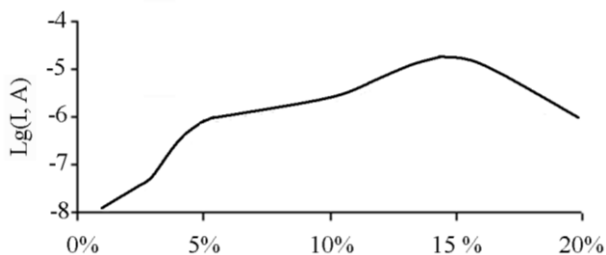


Рис. 6. Зависимость тока в максимуме пика ТСТ от концентрации фталидного фрагмента

Хорошо известно, что в тонких субмикронных пленках полиарилефталидов можно реализовать эффект электронного переключения

в высокопроводящее состояние путем воздействия на них различных внешних полей [10]. В некоторых случаях реализуется эффект спонтанного переключения в высокопроводящее состояние в процессе формирования полимерной пленки из раствора. В случае тонких пленок со-ПАЭК также наблюдались эти явления. В частности, пленочные образцы с содержанием фталидного фрагмента от 3 до 15% получались в высокопроводящем состоянии. Для использования их в ТСТ эксперименте предварительно проводили процедуру «переключения» в низкопроводящее состояние путем последовательной смены полярности приложенного к образцу напряжения. Причем эту процедуру проводили как при комнатной температуре, так и при пониженной.

Было установлено, что первоначальное состояние проводимости образца отражалось на виде спектра ТСТ (рис. 7). Так, если исходное состояние образца было высокопроводящим, то после «переключения» образца в состояние с низкой проводимостью и дальнейшем проведении эксперимента по снятию ТСТ, можно было наблюдать термостимулированное переключение в пике ТСТ, т.е. термостимулированное восстановление проводимости до исходного высокого значения. А на образцах изначально находящихся в диэлектрическом состоянии эффекта термостимулированного переключения не наблюдалось (рис. 7).

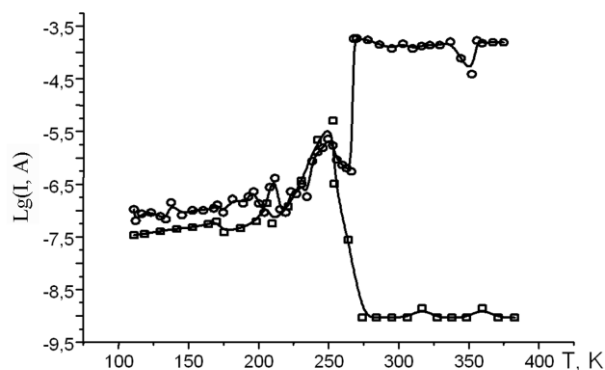


Рис. 7. Спектры, полученные на полимерном образце с 10% содержанием фталидного фрагмента. Напряжение 5 В, скорость нагревания 5 К/мин. ○ – образец изначально находился в высокопроводящем состоянии, а □ – образец находился в диэлектрическом состоянии

Различие в положении пика ТСТ может означать, что энергия активации каждого полимера также различна. Этот вывод следует из того факта, что энергия активация, определяемая по

способу температурного положения пика, прямо пропорциональна температуре максимума кривой. В табл. 1 приведены значения энергии активации полученные по методу Гарлика–Гибсона, поскольку для него характерна независимость от порядка кинетики релаксационного процесса и меньшая погрешность.

Т а б л и ц а 1

Значения энергии активации для сополимеров

| Концентрация фталидной группировки в сополимере | Энергия активации, эВ |
|-------------------------------------------------|-----------------------|
| 1 % | 0.75 |
| 3 % | 1.12 |
| 5 % | 1.15 |
| 10 % | 0.25 |
| 15 % | 0.22 |
| 20 % | 0.57 |

Из таблицы видно, что энергия активации существенно зависит от концентрации фталидсодержащих фрагментов. Причем при малых концентрациях энергия активации увеличивается, достигая максимума при 5%. Дальнейшее увеличение содержания ФФ приводит к уменьшению этого параметра. Необходимо отметить, что минимум энергии активации совпадает с максимумом пиков термостимулированного тока (рис. 6). Сравнение полученных данных с данными, приведенными в табл. 1, показывает, что энергии активации ПДФ и со-ПАЭК становятся близкими при максимальной концентрации фталидсодержащих фрагментов.

Обнаруженную зависимость энергии активации от соотношения компонентов в молекуле сополимера можно объяснить на основе представлений о формировании примесных ловушечных состояний по принципу «гость-хозяин» в приближении не взаимодействующих между собой молекулярных компонентов статистического сополимера, используя результаты работы [11]. Согласно [11], глубина электронной ловушки оценивается следующим соотношением:

$$\Delta E = \xi_G - \xi_H + E_p, \quad (6)$$

где ξ_G – энергия электронного сродства «гостя»; ξ_H – энергия электронного сродства «хозяина»; E_p – энергия поляризации.

Энергии электронного сродства не могут зависеть от количественного содержания компонент. Энергия поляризация – E_p может зависеть от стереометрии молекулярных фрагментов

и их поляризуемости, которые могут изменяться в определенных пределах. Если следовать логике соотношения (6), то при малых концентрация ФФ глубина ловушки увеличивается с ростом энергии поляризации, которая достигает насыщения при определенной концентрации ФФ. Уменьшение ΔE может быть связано с компенсацией E_p за счет специфического дипольного взаимного упорядочения фталидных группировок. Это означает, что при содержании ФФ более 5% наше предположение о не взаимодействующих компонентах несправедливо.

Таким образом, установлено, что изменение состава полимера путем синтеза статистических сополимеров фталидсодержащих полиариленафиркетонов позволяет получить полимерные материалы с изменяемыми в широких пределах электрофизическими свойствами. Так, в сополимерах с содержанием фталидной группировки менее 5% отмечаются меньшие значения термостимулирования тока, что подтверждает предположение о том, что ловушечные состояния связаны с наличием данного бокового фрагмента в полимере. Увеличение концентрации части сополимера с содержанием фталидного фрагмента позволяет получить материал с более высокой проводимостью. В то же время для образцов с малой концентрацией были получены большие значения энергии активации для ловушек, т.е. их более глубокое залегание в запрещенной зоне относительно зоны проводимости. Увеличение концентрации фталидного фрагмента более 5% уменьшает глубину залегания примерно в 5 раз, что облегчает термоактивацию и, следовательно, увеличивает концентрацию носителей заряда образца. Однако также следует отметить, что для образцов с концентрацией фталидного фрагмента 20% эта тенденция нарушается: глубина ловушечных состояний увеличивается, проводимость уменьшается. Таким образом, для получения образцов с более высокой проводимостью целесообразнее использовать сополимеры с концентрацией фталидного фрагмента в диапазоне 5–15%.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. Электроника тонких слоев широкозонных полимеров // УФН. 2006. Т. 176, № 12. С. 1249–1266.

2. Шапошникова В.В. Синтез полиариленэфиркетонов с заданным комплексом ценных свойств: автореф. дис. д-ра хим. наук: 02.00.06 – высокомолекулярные соединения. М., 2013. 51 с.

3. Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Мачуленко Л.Н., Гилева Н.В., Крайкин В.А., Лачинов А.Н. Синтез полиариленфталидов, перспективных в качестве «умных» полимеров // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50, № 3. С. 399–417.

4. Пономарев А.Ф., Красильников В.А., Васильев М., Лачинов А.Н. Термостимулированное переключение в пленках электроактивных полимеров // ЖТФ. 2003. Т. 73, вып. 11. С. 137–140.

5. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М.: Мир, 1977. 562 с.

6. Garlick G.F.J., Gibson A.F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors // Proc. Phys. Soc. London. 1948. № 60. P. 574–590.

7. Grossweiner L.I. A note on the analysis of first-order glow curves // J. Appl. Phys. 1953. V. 24, № 10. P. 1306–1307.

8. Pickard P.S., Davis M.V. Analysis of electron trapping in alumina using thermally stimulated electrical currents // J. Appl. Phys. 1970. V. 41, № 6. P. 2636–2643.

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

10. Zherebov A.Yu., Lachinov A.N. On the mutual influence of uniaxial pressure and electric field on the electronic instabilities in polydiphenylphthalide // Synth. Metals. 1991. V. 44. P. 99–102.

11. Sworakowski J. On origin of trapping centres in organic molecular crystals // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1970. № 11. P. 1–11.

2. Shaposhnikova V.V. Synthesis of polyarylene ether ketones with a preset complex of valuable properties. Dr. Sci. Thesis in Chemistry. Moscow, 2013. 51 p.

3. Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V., Machulenko L.N., Gileva N.V., Kraykin V.A., Lachinov A.N. Synthesis of polyarylenephthalides prospective as smart polymers. *Vysokomolekulyarnye soedineniya A*, 2008, vol. 50, no. 3, pp. 399–417.

4. Ponomarev A.F., Krasilnikov V.A., Vasilyev M., Lachinov A.N. Thermally stimulated switching in electroactive polymer films. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 2003, vol. 73, no. 11, pp. 137–140.

5. Milnes A.G. Deep impurities in semiconductors. Russian edition. Moscow, Mir, 1977. 562 p.

6. Garlick G.F.J., Gibson A.F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. *Proc. Phys. Soc. London*, 1948, no. 60, pp. 574–590.

7. Grossweiner L.I. A note on the analysis of first-order glow curves. *J. Appl. Phys.*, 1953, vol. 24, no. 10, pp. 1306–1307.

8. Pickard P.S., Davis M.V. Analysis of electron trapping in alumina using thermally stimulated electrical currents. *J. Appl. Phys.*, 1970, vol. 41, no. 6, pp. 2636–2643.

9. Gorokhovatsky Yu.A., Bordovsky G.A. Thermally activation current spectroscopy of high-resistance semiconductors and dielectrics. Moscow, Nauka, 1991. 248 p.

10. Zherebov A.Yu., Lachinov A.N. On the mutual influence of uniaxial pressure and electric field on the electronic instabilities in polydiphenylphthalide. *Synth. Metals*, 1991, vol. 44, pp. 99–102.

11. Sworakowski J. On origin of trapping centres in organic molecular crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1970, no. 11, pp. 1–11.

References

1. Lachinov A.N., Vorobyeva N.V. Electronics of thin layers of wide-band polymers. *Physics-Uspekhi*, 2006, vol. 176, C. 1249–1266.

ASSESSMENT OF ELECTRICALLY ACTIVE DEFECT PARAMETERS IN POLYARYLENPHthalIDES

© A.V. Moshelev¹, A.F. Ponomarev¹, S.N. Salazkin², V.V. Shaposhnikova²

¹ Bashkir State University, Birk Branch,
10, ulitsa Internatsionalnaya, 450452, Birk, Russian Federation

² Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
28, ulitsa Vavilova, 119991, GSP-1, Moscow, 119334, Russian Federation

Trapping state parameters in thin films of polyarylenephthalide polymers with different chemical structures were studied using the thermally stimulated current (TSC) method. As the objects of our research we used polyarylenephthalide polymers – polydiphenylphthalide (PDP) [1] and phthalide-based statistical co-polyarylene ether ketones (co-PAEK) [2]. It was revealed in the paper that the energy of trapping state activation essentially depends on the concentration of phthalide-containing fragments.

Key words: electrically active polymers, polydiphenylphthalide, trapping states, thin films, phthalide groups, thermally stimulated currents.