

УДК 53.097:537.9

DOI: 10.31040/2222-8349-2024-0-1-30-34

**ИМПЕДАНСНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА
В СТРУКТУРЕ МЕТАЛЛ/ПОЛИМЕР/МЕТАЛЛ**

© М.С. Ишмухаметов, Н.С. Буланкин, В.Р. Каримов, А.Ф. Галиев

Работа посвящена экспериментальному исследованию процессов переноса заряда в тонких пленках электроактивного полимера из класса полиарилефталидов – полидифенилефталидов. В работе применен метод импедансного анализа тонких полимерных пленок. Материал является достаточно хорошо изученным с помощью других методов, таких как термостимулированные методы, оптическая спектроскопия, вольтамперометрия и др. Однако проведение частотных измерений проводилось в основном только в области определения вольт-фарадных характеристик. А так как полимер является электроактивным, то следует ожидать выявления особенностей, связанных с переносом заряда в режиме переменного поля.

В этой связи в работе проведен импедансный анализ тонких пленок полидифенилефталидов в области частот от 0.1 до 10^6 Гц. Как правило, при импедансном анализе, кроме переменного поля, на структуру металл/полимер/металл подается небольшое смещающее постоянное напряжение. Это позволяет получить данные о поверхностной поляризации, подвижности носителей заряда, эффекте Максвелла-Вагнера, в случае исследования многослойных пленок. Однако учитывая электроактивность исследованного материала, даже импедансный анализ в переменном поле, но в диапазоне действующих напряжений от 0.1 до 10 В, позволил оценить некоторые электрофизические особенности поведения тонких пленок.

Получено, что тангенс угла наклона импедансной кривой зависит от механизма транспорта носителей заряда в полимерной пленке. При увеличении напряжения от 0.1 до 10 В наблюдается увеличение тангенса угла наклона графика. С увеличением величины действующего напряжения происходит переход от омического к инжекционному механизму транспорта носителей заряда, ограниченного ловушками. При достижении 2 В наблюдается режим полного заполнения ловушек, вследствие чего увеличение напряжения перестает влиять на наклон частотной характеристики.

Построена зависимость переходной частоты f_c от напряжения. Эта частота соответствует переходу от преобладания активной к реактивной составляющей импеданса. Здесь наблюдается экспоненциальная зависимость от величины приложенного напряжения, что также свидетельствует о зависимости механизмов транспорта носителей заряда в полимерной пленке от напряжения (напряженности электрического поля).

Ключевые слова: полимерные пленки, импедансная спектроскопия, граница раздела.

Импедансная спектроскопия является информативным методом анализа свойств полупроводниковых и диэлектрических материалов [1]. При этом импедансный метод в части низкочастотных измерений в области от 0.1 Гц до 10 МГц позволяет не только получать данные об электрофизических свойствах материала, но и разрабатывать различные сенсоры и методики обнаружения биологических объектов и летучих органических соединений (ЛОС) [2, 3]. В то же

время авторы чаще всего ограничиваются измерением импеданса и анализом диаграмм Найквиста [3]. Однако следует отметить, что данные, полученные путем измерения импеданса, в том числе по схеме с применением постоянного смещения позволяют получить намного больше информации, в частности, позволяют определить подвижность носителей заряда и величину поверхностного потенциала (поля диполя) для полярных соединений, таких как полимер

ИШМУХАМЕТОВ Марат Салаватович, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: swordmaster2028@gmail.com

БУЛАНКИН Никита Сергеевич, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: AnimeKawai00@mai.ru

КАРИМОВ Валерий Робертович, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: valerka.karimov.2002@gmail.com

ГАЛИЕВ Азат Фаатович, Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: azat-red@yandex.ru

и олигомеры [4]. В этой связи исследование электроактивных полимерных материалов представляется весьма актуальной задачей.

В качестве материала был выбран полимер из класса полиарилефталидов – полидифениленфталид (ПДФ). Выбор данного материала связан с его исключительными пленкообразующими характеристиками, химической и температурной стойкостью и возможностью реализации в них двух устойчивых электронных состояний – диэлектрического и металлоподобного [5]. На рис. 1 представлена схема образцов с распределением потенциала электрического поля, смоделированная в программе Comsol Multiphysics, изготовленных для измерения низкочастотных характеристик. На предварительно очищенную стеклянную подложку наносился 100 нм слой меди методом термодиффузионного напыления. Далее методом центрифугирования наносилась полимерная пленка толщиной 500 нм из 7.5 вес.% раствора полимера в циклогексаноне. Далее производилась сушка в течении 60 мин при температуре 25°C на воздухе и после в течении 60 мин при температуре 150°C в вакуумном шкафу Актан ВТШ-К24-250 (Россия). Далее на поверхность полимерной пленки были нанесены круглые медные электроды толщиной 100 нм, диаметром 3 мм методом термодиффузионного напыления.

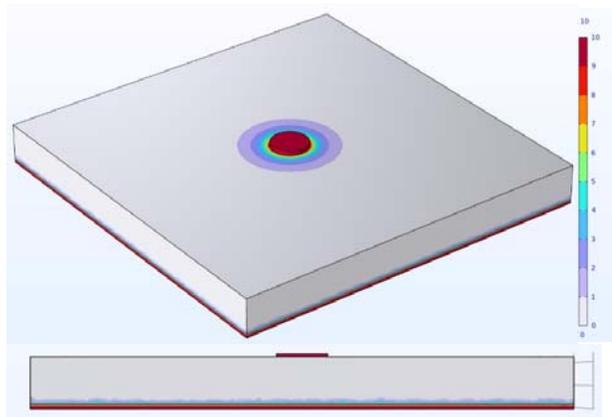


Рис. 1. Структура образцов и распределение потенциала электрического поля (от 0 до 10 В)

Измерения импеданса производились в диапазоне от 0.1 Гц до 1 МГц при действующих значениях напряжения от 0.1 до 10 В, по стандартной схеме измерения. На рис. 2 представлена зависимость импеданса от частоты при разной величине действующего значения напряжения.

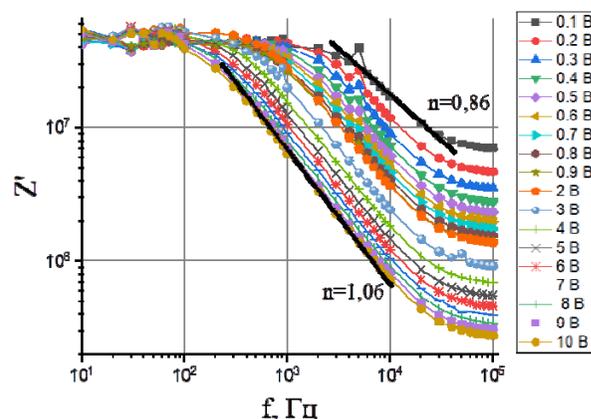


Рис. 2. Зависимость импеданса от частоты при разной величине действующего значения напряжения

Вид зависимостей характерен для полимерных материалов с относительно низким диэлектрическим постоянным $\epsilon=3$. График можно условно разделить на три области. Низкочастотная область плато, протяженность которой зависит от приложенного напряжения. С ростом напряжения, протяженность участка сокращается. Вторая область – переходная, от преобладания активной составляющей к реактивной. Третья область – область высоких частот, которая мало зависит от приложенного напряжения, но при этом импеданс уменьшается наиболее существенно. Кроме того, можно заметить, что наклон кривых во второй области также зависит от напряжения.

На рис. 3, а показана зависимость тангенса угла наклона импедансной характеристики от напряжения для этой области частот. Видно, что при небольших напряжениях, до 0.3 В, наклон слабо растет. Далее до напряжения в 2 В наклон резко увеличивается и становится больше 1. Дальнейшее увеличение напряжения не влияет на наклон кривой.

Также была построена зависимость переходной частоты f_c от напряжения. Эта частота соответствует переходу от преобладания активной к реактивной составляющей импеданса. Здесь наблюдается экспоненциальная зависимость от величины приложенного напряжения.

Образцы вида металл/полимер/металл можно рассматривать в терминах параллельной RC-цепи [6]. Если эквивалентные последовательные составляющие емкости и сопротивления равны соответственно C_s и R_s , то полный импеданс будет иметь вид:

$$Z = R_s + \frac{1}{j\omega C_s}. \quad (1)$$

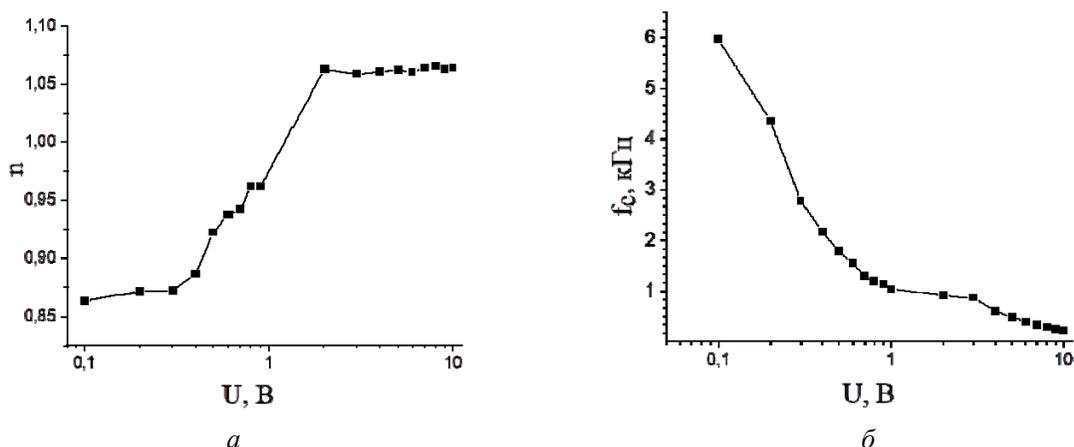


Рис. 3: *a* – зависимость тангенса угла наклона частотной характеристики от напряжения при частотах от 5 до 10 кГц; *б* – зависимость переходной частоты от напряжения

Емкостная составляющая сопротивления будет определяться в основном геометрическими параметрами образцов и наличием двойного электрического слоя на границах раздела металл/полимер. Активная составляющая для тонких пленок (менее 1 мкм) будет определяться вкладом различных механизмов переноса заряда. В частности, при небольших значениях напряжения следует ожидать, что активное сопротивление будет определяться в основном концентрацией собственных носителей заряда, что для ПДФ составляет величину порядка $10^{15}-10^{16}$ см⁻³ [8]. Однако данное утверждение будет справедливо только в том случае, если проводимость пленок будет определяться исключительно концентрацией и подвижностью собственных носителей заряда. В то же время известно, что в субмикронных пленках ПДФ наблюдается инжекционный механизм протекания тока, который зависит от толщины полимерной пленки. И действительно, из анализа рис. 3, *a* можно определить критическое напряжение, при котором начинается инжекция носителей заряда. Это напряжение порядка 0.3 В, и до этих напряжений активное сопротивление пленки будет определяться омическим законом, а по переходной частоте можно определить дрейфовую подвижность собственных носителей заряда:

$$f_c = 0.48\tau_{\text{transit}}^{-1} \quad (2)$$

откуда получаем формулу для расчета дрейфовой подвижности носителей зарядов:

$$\mu = \frac{d}{\tau_{\text{transit}}^{-1} F} \quad (3)$$

где τ_{transit} – время пролета носителей заряда, d – толщина полимерной пленки, F – напря-

женность электрического поля. Рассчитанная таким образом подвижность составила величину 3×10^{-5} см²/Вс, что находится в хорошем согласии с данными, полученными другими методами, в частности времяпролетным. С увеличением напряжения происходит переход к инжекционному механизму транспорта носителей заряда, ограниченного ловушками. Далее при достижении 2 В наблюдается режим полного заполнения ловушек, вследствие чего увеличение напряжения перестает влиять на наклон частотной характеристики.

Молекулы ПДФ обладают большим дипольным моментом в 4 Д благодаря боковым фталидным фрагментам. Следовательно, в процессе формирования пленок из раствора поверхность таких пленок будет обладать упорядочением и ориентацией боковых групп, сильно отличающейся от объемной. Следовательно, на границе раздела металл/полимер создается двойной электрический слой, который в свою очередь, вносит в большой вклад в величину потенциального барьера. Однако величина этого барьера значительно меньше ожидаемой. В этой связи поверхностная поляризация может вносить большой вклад в уменьшение потенциального барьера. Измерение импеданса в режиме смещающего постоянного поля позволит определить величину этого изменения [9, 10].

Из полученных частотных зависимостей структуры металл/полимер/металл видно, что при увеличении напряжения от 0.1 до 10 В наблюдается увеличение тангенса угла наклона графика. Это явление может быть ключевым индикатором изменения электрических свойств материала в зависимости от внешнего воздейст-

вия. Вероятно, увеличение тангенса угла наклона графика свидетельствует о более сложных процессах переноса заряда в структуре при повышении напряжения. Возможно, это связано с изменением кинетики переноса заряда в материале. В дополнение к этому подобные исследования могут служить отправной точкой для дальнейших работ с целью более глубокого понимания механизмов переноса заряда в полимерных пленках и их зависимости от толщины и других параметров.

Работа выполнена в молодежной лаборатории Евразийского научно-образовательного центра «Прикладная физика и технологии наносенсорики» БГПУ им. М. Акмуллы, в рамках соглашения 20.110/2.

Литература

1. Germà Garcia-Belmonte, Antoni Munar, Eva M. Barea, Juan Bisquert, Irati Ugarte, Roberto Pacios. Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy // *Organic Electronics*. 2008. V. 9. Iss. 5. P. 847–851.
2. Sitkov N., Ryabko A., Kolobov A., Maximov A., Moshnikov V., Pshenichnyuk S., Komolov A., Aleshin A., Zimina T. Impedimetric Biosensor Coated with Zinc Oxide Nanorods Synthesized by a Modification of the Hydrothermal Method for Antibody Detection // *Chemosensors*. 2023. V. 11. P. 66. URL: <https://doi.org/10.3390/chemosensors11010066>
3. Calabrese A., Battistoni P., Ceylan S., Zeni L.; Capo A., Varriale A., D'Auria S., Staiano M. An Impedimetric Biosensor for Detection of Volatile Organic Compounds in Food // *Biosensors*. 2023. V. 13. P. 341. URL: <https://doi.org/10.3390/bios13030341>
4. Joychandra Singh W., Jugeshwar Singh K., Ramesh K.P., Nomita Devi K. Dopant induced anomalous field dependent mobility behavior of poly(3-octylthiophene) devices // *Synthetic Metals*. 2021. V. 279. P. 116855. URL: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116855>
5. Салазкин С.Н., Золотухин М.Г., Ковардаков В.А., Рафиков С.Р., Дубровина Л.В., Гладкова Е.А., Павлова С.-С.А. Молекулярно-массовые характеристики поли(дифениленфталиды) // *ВМС А*. 1987. № 29. С. 1431.
6. Blythe A.R., Bloor D. *Electrical properties of polymers*. Cambridge university press. 2005.
7. Wu S., Peng S., Yu Y., & Wang C-H. Strategies for designing stretchable strain sensors and conductors // *Advanced Materials Technologies*. 2020. V.5. (2). P. 1–25.
8. Danfis D. Karamov, Azat F. Galiev, Alexey A. Lachinov, Khalim I. Davlyatgareev, Sergey N. Salazkin, Artur R. Yakhin, Alexey N. Lachinov. Non-Conjugated Poly(Diphenylene Phthalide) // *New Electroactive Material Polymers*. 2023. V.15(16). 3366. URL: <https://doi.org/10.3390/polym15163366>

9. Корнилов В.М., Карамов Д.Д., Хусайнов Т.Р., Абакумов А.Н., Юсупов А.Р. Влияние частоты переменного поля на электрофизические свойства полимерных пленок // *Известия Уфимского научного центра РАН*. 2023. №. 2. С. 20–27.

10. Лачинов, А.Н., Давлетгареев Х.И., Яхин А.Р., Юсупов, А.Р., Карамов, Д.Д., Галиев А.Ф. Подвижность носителей заряда вдоль границы раздела полимер/полимер // *Известия Уфимского научного центра РАН*. 2023. №. 2. С. 28–33.

References

1. Germà Garcia-Belmonte, Antoni Munar, Eva M. Barea, Juan Bisquert, Irati Ugarte, Roberto Pacios. Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy // *Organic Electronics*, 2008, vol. 9, iss. 5, pp. 847–851.
2. Sitkov N., Ryabko A., Kolobov A., Maximov A., Moshnikov V., Pshenichnyuk S., Komolov A., Aleshin A., Zimina T. Impedimetric Biosensor Coated with Zinc Oxide Nanorods Synthesized by a Modification of the Hydrothermal Method for Antibody Detection // *Chemosensors*, 2023, vol. 11, 66 p. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11010066>
3. Calabrese A., Battistoni P., Ceylan S., Zeni L.; Capo A., Varriale A., D'Auria S., Staiano M. An Impedimetric Biosensor for Detection of Volatile Organic Compounds in Food // *Biosensors*, 2023, vol. 13, 341 p. <https://doi.org/10.3390/bios13030341>
4. Joychandra Singh W., Jugeshwar Singh K., Ramesh K.P., Nomita Devi K. Dopant induced anomalous field dependent mobility behavior of poly(3-octylthiophene) devices // *Synthetic Metals*, 2021, vol. 279, 116855 p. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116855>
5. Salazkin S.N., Zolotukhin M.G., Kovardakov V.A., Rafikov S.R., Dubrovina L.V., Gladkova E.A., Pavlova S.-S.A. Molekulyarno-massovye kharakteristiki po-li(difenilentalida) // *VMS A*, 1987, no. 29, 1431 p.
6. Blythe A.R., Bloor D. *Electrical properties of polymers*, Cambridge university press, 2005.
7. Wu S., Peng S., Yu Y., & Wang C-H. Strategies for designing stretchable strain sensors and conductors // *Advanced Materials Technologies*, 2020, vol. 5(2), pp. 1–25.
8. Danfis D. Karamov, Azat F. Galiev, Alexey A. Lachinov, Khalim I. Davlyatgareev, Sergey N. Salazkin, Artur R. Yakhin, Alexey N. Lachinov. Non-Conjugated Poly(Diphenylene Phthalide) // *New Electroactive Material Polymers*, 2023, vol. 15(16), 3366, <https://doi.org/10.3390/polym15163366>
9. Kornilov V.M., Karamov D.D., Khusainov T.R., Abakumov A.N., Yusupov A.R. Vliyanie chastoty peremennogo polya na elektrofizicheskie svoystva polimernykh plenok // *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2023, no. 2, pp. 20–27.
10. Lachinov, A.N., Davletgareev Kh.I., Yakhin A.R., Yusupov, A.R., Karamov, D.D., Galiev A.F. Podvizhnost' nositeley zaryada vdol' granitsy razdela polimer/polimer // *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2023, no. 2, pp. 28–33.

—•••—

**IMPEDANCE ANALYSIS OF CHARGE TRANSFER PROCESSES
IN A METAL/POLYMER/METAL STRUCTURE**

© **M.S. Ishmukhametov¹, N.S. Bulankin¹, V.R. Karimov¹, A.F. Galiev^{1,2}**

¹Akmullah Bashkir State Pedagogical University,
3a, ulitsa Oktybrskoy revoliutsii, 450008, Ufa, Russian Federation

²Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre Russian Academy of Sciences,
151, prospekt Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

The research is devoted to the experimental study of charge transfer processes in thin films of an electroactive polymer from the class of polyarylene phthalides – poly (diphenylene phthalide). The method of impedance analysis of thin polymer films was used in this work. The material is quite well studied using other methods, such as thermally stimulated methods, optical spectroscopy, etc. However, frequency measurements were carried out mainly only in the field of determining capacitance-voltage characteristics. And since the polymer is electroactive, we should expect to identify features associated with charge transfer in the alternating field mode.

In this regard, the work carried out an impedance analysis of thin films of poly (diphenylene phthalide) in the frequency range from 0.1 to 10⁶ Hz. Typically, in impedance analysis, in addition to an ac field, a small DC bias voltage is applied to the metal/polymer/metal structure. This makes it possible to obtain data on surface polarization, charge carrier mobility, and the Maxwell-Wagner effect in the case of studying multilayer films. However, taking into account the electrical activity of the studied material, even impedance analysis in an alternating field, but with an effective voltage range from 0.1 to 10 V, made it possible to evaluate some of the electrophysical characteristics of the behavior of thin films.

It was found that the slope of the impedance curve depends on the mechanism of transport of charge carriers in the polymer film. As the voltage increases from 0.1 to 10 V, an increase in the slope of the graph is observed. With an increase in the magnitude of the effective voltage, a transition occurs from the ohmic to the injection mechanism of transport of charge carriers limited by traps. When reaching 2 V, a mode of complete filling of the traps is observed, as a result of which an increase in voltage ceases to affect the slope of the frequency response.

The dependence of the transition frequency f_c on voltage has been plotted. This frequency corresponds to the transition from the predominance of the active to the reactive component of the impedance. Here, an exponential dependence on the magnitude of the applied voltage is observed, which also indicates the dependence of the mechanisms of transport of charge carriers in the polymer film on voltage (electric field).

Keywords: polymer films, impedance spectroscopy, interface.