

УДК 53.098

DOI: 10.31040/2222-8349-2024-0-1-61-66

**ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОК ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА
НА СПЕКТР ТОКОВ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР**

© В.Х. Ильясов, А.Н. Лачинов, Д.Д. Карамов

Проведено измерение токов деполяризации многослойных полимерных пленок полидифениленфталата с помощью метода термостимулированной деполяризации (ТСД) в диапазоне от 170 до 400 К. Концентрация раствора составляла 2.5 и 5 вес.%. Каждый слой полимерной пленки подвергался предварительной сушке при комнатной температуре, затем процедуре отжига в сушильном шкафу. Количество слоев полимерной пленки составляло 1, 2, 3 и 7 слоев для 2.5 вес.% и 1, 2, 3, 5 и 7 слоев для 5 вес.%. Значение напряженности поляризующего электрического поля составляло $2.5 \cdot 10^5$ В/см. Скорость изменения температуры составляла 5 К/мин. На основании экспериментальных данных показана зависимость температуры положения максимума пика тока деполяризации, максимальные значения пиков токов деполяризации, значения высвобождаемого заряда и энергии активации релаксационных процессов от числа слоев полимерной пленки. На температурных зависимостях токов деполяризации обнаружены две области для концентрации раствора 2.5 вес.% и одна область для 5 вес.%. Первая область интерпретируется в приближении дипольного заряда. Вторая область объясняется наличием широкого распределения ловушек, занятых инжектируемыми зарядами. Межслоевая поляризация наблюдается в неоднородных диэлектриках и обусловлена различием в электропроводности и диэлектрической проницаемости отдельных частиц (или микрочастиц) диэлектрика. В таких диэлектриках при наложении электрического поля на границе между его различными компонентами будет накапливаться заряд, что эквивалентно созданию поляризации. Результаты для температурных зависимостей токов ТСД образцов показали, что общий накопленный заряд в объеме увеличивается по мере увеличения количества слоев полимера. Причина столь высокой концентрации захваченных зарядов, скорее всего, связана с наличием широкого распределения ловушек, занятых инжектируемыми зарядами. Причем величина высвобождаемого заряда больше для образцов, приготовленных из раствора полимера с 2.5 вес.%. Данный эффект зависит от толщин полимерных пленок. А именно, чем тоньше пленки, тем больше заряженных частиц проникает на границу между пленками.

Ключевые слова: термоактивационная спектроскопия, токи термостимулированной деполяризации, полидифениленфталат, тонкая полимерная пленка, многослойные образцы, поляризация Максвелла–Вагнера.

Объемные и поверхностные электрофизические свойства материалов могут существенно образом отличаться. В полимерных материалах это во многом обусловлено как химической структурой макромолекулы, так и свойствами взаимодействия с различными поверхностями. Учет этих взаимодействий важен при интерпретации электрофизических параметров многослойных гетероструктур на основе полимерных материалов. Однако выявление электрофизических механизмов взаимодействия двух полимерных поверхностей не всегда тривиальная задача.

Метод термостимулированной деполяризации (ТСД) – 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 [1, 2]. Метод ТСД продемонстрировал высокую чувствительность при исследовании свойств полимерных материалов [3–5], композитов и гетерогенных структур [6, 7], в том числе многослойных полимерных пленок [8, 9].

ИЛЬЯСОВ Вадим Хабибович – к.ф.-м.н., Ухтинский государственный технический университет, e-mail: vilyasov@ugtu.net

ЛАЧИНОВ Алексей Николаевич – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН

КАРАМОВ Данфис Данисович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: karamov_danfis@bk.ru

Ранее в работе [10] было установлено, что граница раздела двух пленок несопряженного полимера полидифениленфталата (ПДФ) может служить фронтом рекомбинации экситонов. Наличие образования межфазной границы двух пленок ПДФ было продемонстрировано в работах [10–13]. Неоднократно указывалось, что на границе раздела двух пленок ПДФ образуется более плотная, структурированная упаковка молекул, которая способствует проявлению новых электрофизических явлений – аномальной подвижности носителей заряда вдоль интерфейса. Одним из объяснений авторов [10–13] уникальных явлений на границе раздела пленок ПДФ возможно является межфазная поляризация. Наличие подобных интерфейсов [14], должно существенным образом отразиться на токах ТСД.

В качестве объекта исследования были использованы многослойные пленки ПДФ [13]. Экспериментальные образцы представляли классическую структуру конденсаторного типа металл–диэлектрик–металл. Металлические электроды изготовлены методом термодиффузионного испарения металла в вакууме. В качестве материала электродов использовались медь (нижний электрод) и алюминий (верхний электрод). Толщина электродов составляла порядка 100 нм.

Пленки изготавливались методом центрифугирования из раствора полимера в циклогексаноне при 2000 об/мин в течение 1 минуты. Концентрация раствора составляла 2.5 и 5 вес.%. Каждый слой полимерной пленки подвергался предварительной сушке при комнатной темпера-

туре в течение 30 мин, затем процедуре отжига в сушильном шкафу при температуре 150°C в течение 60 мин для удаления остатков растворителя. Количество слоев полимерной пленки варьировалось от 1 до 7 слоев. Толщина полимерной пленки контролировалось методом АСМ, которая составляет для одного слоя пленки составляла 120 нм, изготовленного из 2.5 вес.% раствора, и 270 нм – из 5 вес.%.

Измерение токов деполяризации проводилось по классической методике, описанной в работах [15, 16]. Для поляризации полимерной пленки на образец подавалось электрическое поле напряженностью $2,5 \cdot 10^5$ В/см при комнатной температуре, а затем вся структура охлаждалась в приложенном поле до температуры жидкого азота 170 К. Диапазон температур измерения токов ТСД выбран исходя из работы [16]. В области температур 170–400 К, наблюдались наиболее интенсивные термостимулированные процессы, связанные с дипольной релаксацией поляризованных и инжектированных объемных зарядов. Полное время поляризации образца составляло в среднем 45 мин. При измерении тока деполяризации поляризованный образец коротко замыкали через микровольтнаноамперметр Ф136, включенный в режим измерения тока. Затем образец нагревался по линейному закону с постоянными скоростями изменениями температуры, равными 5 К/мин.

Результаты спектров температурных зависимостей токов деполяризации представлены на рис. 1.

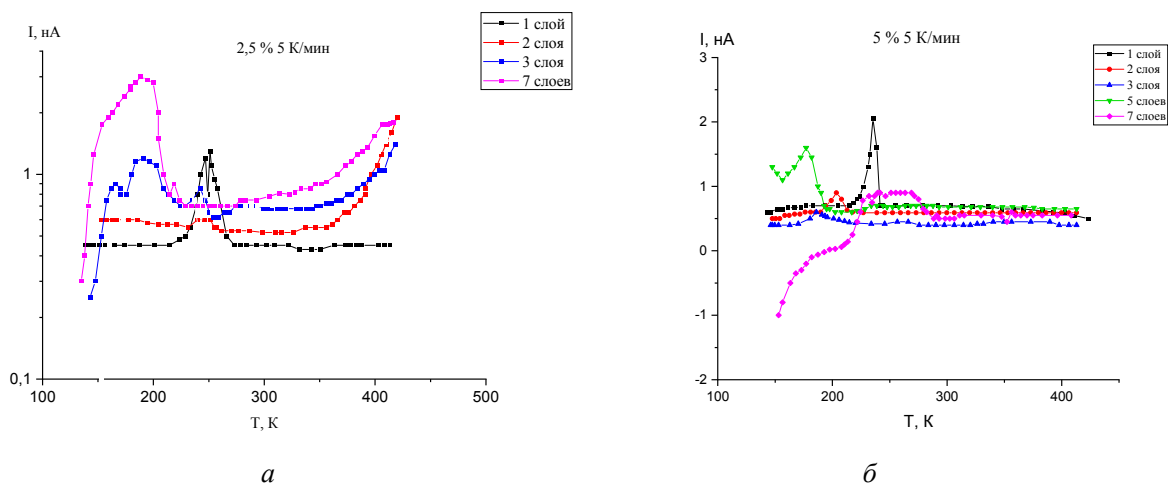


Рис. 1. Зависимости токов деполяризации, от количества слоев полимерной пленки с концентрациями раствора 2.5 (а) и 5 вес.%. (б). Скорость изменения температуры 5 К/мин.

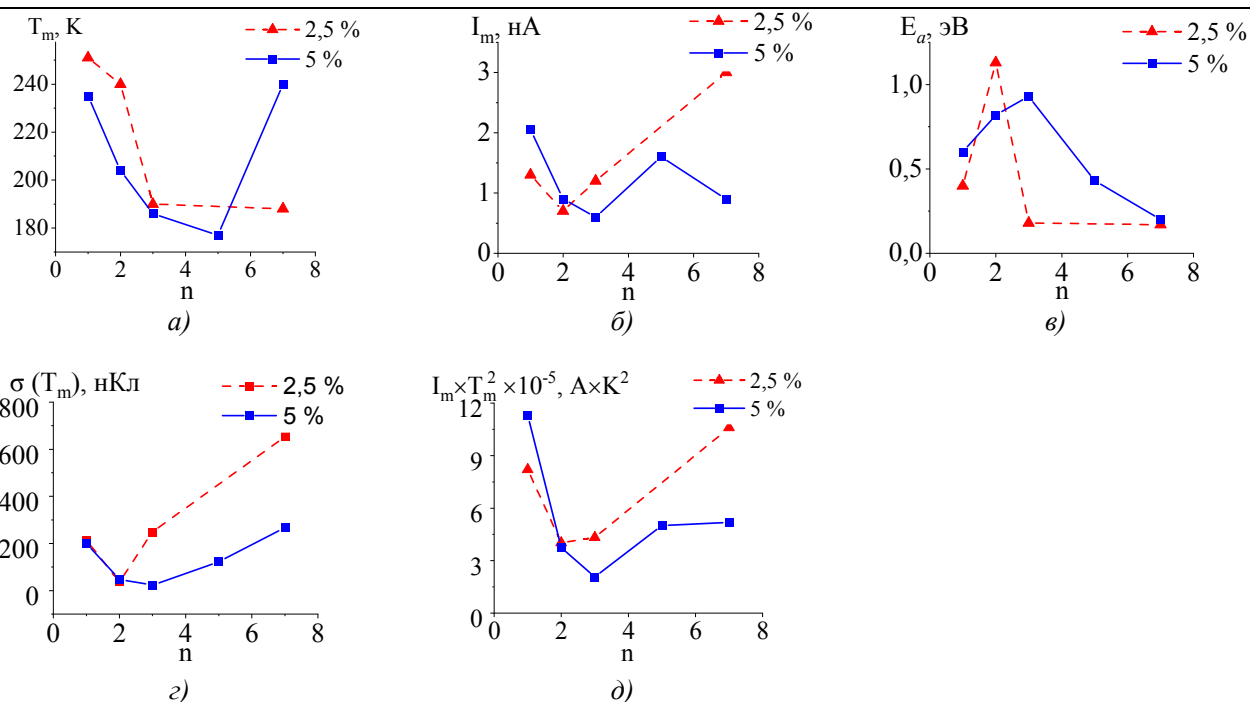


Рис. 2: *a* – зависимость температуры максимума пиков токов деполяризации в зависимости от числа слоев; *б* – максимальные значения пиков токов деполяризации; *в* – значения энергии активации от числа слоев; *г* – значения высвобождаемого заряда от числа слоев; *д* – зависимость величины $I_m \times T_m^2$ от числа слоев пленки ПДФ

Для образцов, концентрация раствора которых составляла 2.5 вес.%, на представленных зависимостях (рис. 1, *a*) можно выделить две области, связанных с ростом значения тока деполяризации. Положение первой области изменяется от количества слоев полимерной пленки. Для одно- и двухслойного 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 отсутствует для однослойного образца. Для остальных образцов ее начало изменяется в зависимости от количества полимерных пленок. Можно заметить из рис. 2 *a*, что с увеличением слоев пленок, происходит смещение начала роста максимальных значений тока деполяризации в более низкие температуры. Так для двухслойного образца рост значения тока деполяризации начинается около 360 К. Для трехслойного – около 340 К, а для семислойного – около 280 К.

Примерно с температуры 350 К начинается рост значения тока деполяризации всех образцов, кроме однослойного. Причем, можно увидеть, что с увеличением слоев полимерных пленок, значения тока больше. Данный эффект

можно связать с тем, что с увеличением числа слоев пленок, увеличивается число дефектов на которых формируется объемный заряд.

При концентрации раствора 5 вес.%, на представленных зависимостях (рис. 1, *б*) можно выделить одну область, расположенную от 170 до 290 К, в которой наблюдается пик тока деполяризации. Положение температуры максимума пика ТД имеет тенденцию к снижению, с увеличением числа слоев (рис. 2, *a*). Вторая область – отсутствует, что можно связать с тем, что в объеме пленок формируется заряд электрическое поле которых компенсирует заряд, сформированный на границах слоев.

Из рис. 2, *a* можно увидеть, что для образцов, концентрация раствора которых составляла 5 вес.%, также наблюдается смещение начала роста максимальных значений тока деполяризации в более низкие температуры с увеличением слоев пленок. Причем, значение температур меньше чем для 2.5 вес.%.

Энергии активации E_a были оценены методом положения температурного пика [17]. Для расчета энергии активации по положению температурного пика, использовалась формула:

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

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.

Из представленных результатов можно увидеть, что значение энергии активации стремится к снижению (рис. 2, в), что говорит об уменьшении глубины залегания ловушек, связанных с наличием дефектами. Увеличение энергии активации для двухслойного образца 2.5 и 5 вес.% и трехслойного образца 5 вес.% возможно связано с возникновением эффектом влияния релаксирующего дипольного заряда.

Экспериментальные результаты для спектров ТСД образцов показали, что общий накопленный заряд (рис. 2, г) в объеме значительно увеличивается по мере увеличения количества слоев полимера. Причина столь высокой концентрации захваченных зарядов, скорее всего, связана с наличием широкого распределения ловушек, занятых инжектируемыми зарядами. Причем величина высвобождаемого заряда больше для образцов, приготовленных из раствора полимера с 2.5 вес.%. Данный эффект можно связать с тем, что чем тоньше пленки, тем больше заряженных частиц проникает на границу между пленками [18, 19].

Увеличение количества слоев оказывает влияние на изменение энергетического спектра центров захвата заряда и эффективный частотный фактор. Величина характеризующее зависимость энергетических параметров от количества слоев можно оценить по соотношению

$$I_m \times T_m^2 = Bd + C,$$

где d – суммарная толщина полимерной пленки, B – параметр, характеризующий изменение электрофизических и энергетических параметров многослойной пленки, C – некоторый коэффициент [17]. Нелинейное изменение данного параметра указывает на существенное влияние количества слоев на энергетические параметры (рис. 2, д).

Заключение. Таким образом, было установлено, что увеличение количества слоев полимерной пленки приводит к смещению положения пиков токов деполяризации в область низких температур. Общий накопленный заряд в объеме увеличивается по мере увеличения количества слоев полимера. Причина столь высокой концентрации захваченных зарядов, скорее всего, связана с наличием широкого рас-

пределения ловушек, занятых инжектируемыми зарядами. Причем величина высвобождаемого заряда больше для образцов, приготовленных из раствора полимера с 2.5 вес.%. Результаты исследования позволяют предположить, что в многослойных образцах возможно проявления новых электрофизических свойств, которые требуют дальнейшего исследования.

Литература

1. Lee J., Kim J. Material properties influencing the charge decay of electret filters and their impact on filtration performance // *Polymers*. 2020. V. 12. № 3. 721 p.
2. Burghate D.K., Deogaonkar V.S., Sawarkar S.B., Yawale S.P., Pakade S.V. Thermally stimulated discharge current (TSDC) and dielectric constant of semiconducting glasses // *Bulletin of Materials Science*. 2003. V. 26. P. 267–271.
3. Bridelli M.G., Capelletti R., Polverini E., Bedotti R. Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC): A sensitive technique for analyzing protein structure // *Spectroscopy*. 2010. V. 24. № 3–4. P. 297–301.
4. 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 полиарилэфиркетонах // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. 2009. Т. 51. № 7. С. 1300–1305.
5. 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 полиарилэфиркетонов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. Т. 17. № 4. С. 159–163.
6. Shukla P., Gaur M.S. Short circuit depolarization current study in polyvinylidene fluoride-polyethylmethacrylate double layered samples // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2008. V. 48. № 1. P. 53–57.
7. 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. № 7. P. 886–901.
8. 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. 108594.
9. Haq S.U., Jayaram S.H., Cherney E.A., Raju G.G. Space charge analysis in enamelled wires by using thermally stimulated depolarization current

(TSDC) // Journal of electrostatics. 2009. V. 67. № 1. P. 12–17.

10. 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.

11. Gadiev R.M., Lachinov A.N., Kornilov V.M., Salikhov R.B., Rakhmiev R.G., Yusupov A.R. Anomalous high conductivity along the interface of two dielectric polymers // JETP letters. 2010. V. 90. P. 726–730.

12. 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.

13. Karamov D.D., Galiev A.F., Lachinov A.A., Davlyatgareev K.I., Salazkin S.N., Yakhin A.R., Lachinov A.N. Non-Conjugated Poly (Diphenylene Phthalide)—New Electroactive Material // Polymers. 2023. V. 15. № 16. P. 3366.

14. 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. № 27. P. 47724.

15. Лушайкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184 с.

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

17. Карамов Д.Д., Ильясов В.Х., Лачинов А.Н., Галиев А.Ф., Лачинов А.А. Влияние толщины субмикронных пленок электроактивных полимеров на токи термостимулированной деполаризации // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 8. С. 1306–1311.

18. Chen X., Tseng J.-K., Treufeld I., Mackey M., Schuele D.E., Li R., Fukuto M., Baer E., Zhu L. Enhanced Dielectric Properties from Space Charge-Induced Interfacial Polarization in Multilayer Polymer Films // Journal of Materials Chemistry C. 2017. P. 1–11.

19. Корнилов В.М., Карамов Д.Д., Абакумов А.Н., Хусаинов Т.Р., Юсупов А.Р. Исследование полимер-полимерных интерфейсов методом атомно-силовой микроскопии // Известия Уфимского научного центра РАН. 2023. № 2. С. 5–14.

References

1. Lee J., Kim J. Material properties influencing the charge decay of electret filters and their impact on filtration performance // Polymers, 2020. vol. 12, no. 3, 721 p.

2. Burghate D.K., Deogaonkar V.S., Sawarkar S.B., Yawale S.P., Pakade S.V. Thermally stimulated discharge current (TSDC) and dielectric constant of semiconducting glasses // Bulletin of Materials Science, 2003, vol. 26, pp. 267–271.

3. Bridelli M.G., Capelletti R., Polverini E., Bedotti R. Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC): A sensitive technique for analyzing protein structure // Spectroscopy, 2010, vol. 24, no. 3–4, pp. 297–301.

4. Ponomarev A.F., Moshelev A.V., Ilyasov V.Kh., Lachinov A.N., Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V., Sharapov D.S., Kornilov V.M. Novye vozmozhnosti effektivnogo vliyaniya na transport zaryadov vo ftalidsoderzhashchikh poliarilenefirketonakh // Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya S., 2009, vol. 51, no. 7, pp. 1300–1305.

5. Ponomarev A.F., Moshelev A.V., Ilyasov V.Kh., Lachinov A.N., Kornilov V.M., Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V., Sharapov D.S., Burakova A.O., Ulitin N.V. Issledovanie spektrov toka termostimulirovannoy depolyarizatsii sopolimerov poliarilenefirketonov // Vestnik Kazanskogo technologicheskogo universiteta, 2014, vol. 17, no. 4, pp. 159–163.

6. Shukla P., Gaur M.S. Short circuit depolarization current study in polyvinylidene fluoride-polymethylmethacrylate double layered samples // Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2008, vol. 48, no. 1, pp. 53–57.

7. 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, vol. 53, no. 7, pp. 886–901.

8. 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, vol. 202, 108594 p.

9. Haq S.U., Jayaram S.H., Cherney E.A., Raju G.G. Space charge analysis in enamelled wires by using thermally stimulated depolarization current (TSDC) // Journal of electrostatics, 2009, vol. 67, no. 1, pp. 12–17.

10. Lezhnev S.K., Yusupov A.R., Galiev A.F., Kornilov V.M., Gadiev R.M., Lachinov A.N. Elektrolyuminesentsiya polimernoy plenki, sodержashchey granitsu razdela polimer/polimer // Pis'ma v Zhurnal eksperimental'noy i teoreticheskoy fiziki, 2019, vol. 110, no. 7, pp. 437–442.

11. Gadiev R.M., Lachinov A.N., Kornilov V.M., Salikhov R.B., Rakhmiev R. G., Yusupov A.R. Anomalous high conductivity along the interface of two dielectric polymers // JETP letters, 2010, vol. 90, pp. 726–730.

12. 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 nauch-nogo tsentra RAN, 2023, no. 2, pp. 28–33.

13. Karamov D.D., Galiev A.F., Lachinov A.A., Davlyatgareev K.I., Salazkin S.N., Yakhin A.R., Lachinov A.N. Non-Conjugated Poly (Diphenylene Phthalide)—New Electroactive Material // Polymers, 2023, vol. 15, no. 16, 3366 p.

14. Saxena P., Shukla P., Gaur M.S. Dielectric behavior and structural characterization of polymeric double layer thin films // *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, vol. 136, no. 27, 47724 p.

15. Lushcheykin G.A. *Polimernye elektrety*, Moscow: Khimiya, 1984, 184 p.

16. Gorokhovatskiy Yu.A., Bordovskiy G.A. *Termoaktivatsionnaya tokovaya spektroskopiya vysokomnykh poluprovodnikov i dielektrikov*. Moscow: Nauka, 1991. 248 p.

17. Karamov D.D., Il'yasov V.Kh., Lachinov A.N., Galiev A.F., Lachinov A.A. *Vliyanie tolshchiny submikronnykh plenok elektroaktivnykh polimerov na*

toki termostimulirovannoy depolyarizatsii // *Fizika tverdogo tela*, 2020, vol. 62, no. 8, pp. 1306–1311.

18. Chen X., Tseng J.-K., Treufeld I., Mackey M., Schuele D.E., Li R., Fukuto M., Baer E., Zhu L. Enhanced Dielectric Properties from Space Charge-Induced Interfacial Polarization in Multilayer Polymer Films // *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, pp. 1–11.

19. Kornilov V.M., Karamov D.D., Abakumov A.N., Khusainov T.R., Yusupov A.R. *Issledovanie polimer-polimernykh interfeysov metodom atomnosilovoy mikroskopii* // *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2023, no. 2, pp. 5–14.



INFLUENCE OF THE THICKNESS OF POLYDIPHENYLENE PHTHALIDE FILMS ON THE SPECTRUM OF DEPOLARIZATION CURRENTS OF MULTILAYER STRUCTURES

© V.Kh. Ilyasov¹, A.N. Lachinov², D.D. Karamov²

¹ Ukhta State Technical University,
13, ulitsa Pervomaiskaya, 169300, Ukhta, Komi Republic, Russian Federation

² Akmullah Bashkir State Pedagogical University
3a, ulitsa Oktyabrskoy Revolutsii, 450008, Ufa, Russian Federation

The depolarization currents of multilayer polymer films of polydiphenylene phthalide were measured using the thermally stimulated depolarization (TSD) method in the range from 170 to 400 K. The solution concentration was 2.5 and 5 wt.%. Each layer of polymer film was pre-dried at room temperature, then annealed in an oven. The number of layers of polymer film was 1, 2, 3 and 7 layers for 2.5 wt.% and 1, 2, 3, 5 and 7 layers for 5 wt.%. The polarizing electric field strength was 2.5×10^5 V/cm. The rate of temperature change was 5 K/min. Based on experimental data, the dependence of the temperature of the position of the maximum peak of the depolarization current, the maximum values of the peaks of the depolarization currents, the values of the released charge and the activation energy of relaxation processes on the number of layers of the polymer film is shown. The temperature dependences of depolarization currents revealed two regions for a solution concentration of 2.5 wt.% and one area for 5 wt.%. The first region is interpreted in the dipole charge approximation. The second region is explained by the presence of a wide distribution of traps occupied by injected charges. Interlayer polarization is observed in inhomogeneous dielectrics and is caused by differences in the electrical conductivity and dielectric constant of individual particles (or microparticles) of the dielectric. In such dielectrics, when an electric field is applied at the interface between its various components, charge will accumulate, which is equivalent to the creation of polarization. The results for the temperature dependences of the TSD currents of the samples showed that the total accumulated charge in the volume increases as the number of polymer layers increases. The reason for such a high concentration of trapped charges is most likely due to the presence of a wide distribution of traps occupied by injected charges. Moreover, the magnitude of the released charge is greater for samples prepared from a polymer solution with 2.5 wt. % This effect depends on the thickness of the polymer films. Namely, the thinner the films, the more charged particles penetrate the interface between the films.

Keywords: thermal activation spectroscopy, thermally stimulated depolarization currents, polydiphenylene phthalide, thin polymer film, multilayer samples, Maxwell–Wagner polarization.