

УДК 53.097:537.9

DOI: 10.31040/2222-8349-2024-0-1-67-71

**ДЖОНШЕРОВСКИЙ УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ДИНАМИЧЕСКИЙ ОТКЛИК  
В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА**

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

Известно, что надмолекулярная структура органических материалов может оказывать существенное влияние на проводимость полимерных пленок как в постоянном, так и в переменном поле. В частности, наличие ассоциативных надмолекулярных образований может приводить к существенному росту локальной диэлектрической проницаемости. В то же время наличие разных видов надмолекулярного упорядочения может приводить к преобладанию тех или иных механизмов переноса заряда в полимерных пленках, а следовательно, к наличию зависимости проводимости от величины напряженности электрического поля. Степень молекулярного упорядочения как на поверхности, так и в объеме полимерной пленки также может оказывать существенное влияние на поляризацию. В этой связи исследование влияния надмолекулярного строения на проводимость полимерных пленок в переменном электрическом поле является актуальной задачей.

Ранее различными методами было установлено, что надмолекулярная структура пленок толщиной более 300 нм определяется преимущественно надмолекулярными образованиями ассоциативного характера. Строение пленок толщиной от 100 до 300 нм определяется смешанной структурой глобулярных и ассоциативных образований. Структура пленок толщиной менее 100 нм определяется надмолекулярными образованиями глобулярного характера. Также методом термостимулированной деполяризации было установлено, что наблюдаются три области на зависимости энергии активации центров захвата от толщины полимерной пленки, соответствующие разной надмолекулярной организации.

Исследована зависимость проводимости пленок полидифениленфталида в переменном электрическом поле в низкочастотном диапазоне от 0.1 до  $10^6$  Гц от надмолекулярного строения полимерных пленок. Получено, что вид зависимости проводимости полимерных пленок от частоты переменного поля зависит от толщины и надмолекулярной структуры полимерных пленок, а также напряженности электрического поля. Обсуждается применимость модели Джоншера, описывающей проводимость аморфных материалов в переменном электрическом поле для тонких полимерных пленок. Выявлена корреляция показателя степенной зависимости с надмолекулярной структурой полимерной пленки, влияние на проводимость полимерной пленки дипольной поляризации и инъекции носителей заряда в объем полимерной пленки.

Ключевые слова: полимерная пленка, проводимость, переменное электрическое поле, надмолекулярная структура.

Исследование проводимости диэлектрических и электропроводящих полимеров и композиционных наноматериалов в переменном электрическом поле в широком диапазоне частот представляет большой интерес не только для прикладной науки, но и с теоретической точки зрения, для изучения фундаментальных свойств перспективных для применения в органической электронике материалов [1]. Для таких материалов является существенным протекание поляризационных процессов, молекулярной под-

вижности, наличие надмолекулярной организации и структурное упорядочение поверхности и объема, т.е., можно различать макро- и микроскопический подход [2, 3]. Структурообразование происходит еще на стадии формирования раствора полимера. Известно, что относительно слабые растворы полимеров обладают меньшей вязкостью вследствие слабой ассоциации макромолекул [4]. Отдельные невзаимодействующие друг с другом макромолекулы полимера могут присутствовать только в сильно разбав-

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

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

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

ленных растворах. При увеличении концентрации происходит явление ассоциации макромолекул – возникновение ассоциатов макромолекул. В зависимости от концентрации раствора будут преобладать различные механизмы адсорбции макромолекул на поверхность подложки. Формирование пленок из разбавленных растворов происходит по механизму линейной или петлевой адсорбции, когда макромолекулы у поверхности раздела фаз полностью или частично вытянуты. Также пленкообразование при таких низких концентрациях сильно зависит от энергетического взаимодействия макромолекул с поверхностью подложки, что отражается в слабой зависимости толщины пленок от концентрации раствора. С увеличением концентрации в растворе образуются клубки и ассоциаты макромолекул, а также уменьшается влияние адгезионных процессов, но возрастают силы когезии [4]. Таким образом, полимерные пленки, изготовленные из растворов разных концентраций, также будут иметь разную структуру, что в свою очередь будет оказывать влияние на процессы переноса заряда.

В данной работе исследовано влияние надмолекулярной структуры полидифениленфталида (ПДФ) [5] на проводимость в переменном электрическом поле. Ранее в работе [6] сообщалось, что надмолекулярное упорядочение в тонких пленках ПДФ существенно различается для разной толщины пленки. Было установлено, что в диапазоне толщин от 100 до 200 нм, что соответствует 1–2 вес.-%-му раствору полимера, надмолекулярное упорядочение полимерных пленок претерпевает изменение по мере роста толщин от однородного глобулярного до структуры, содержащей надмолекулярные образования ассоциативного строения. Структура же пленок толщиной менее 100 нм, изготовленных из растворов концентрацией менее 1 вес.%, определяется надмолекулярными образованиями глобулярного характера. Согласно этим данным, следует ожидать существенного различия в процессах переноса зарядов при резком различии надмолекулярного строения пленок. В этой связи были изготовлены образцы из растворов concentra-

ций, лежащих в разных диапазонах от 0.40 до 15 вес.%. Были изготовлены структуры металл/полимер/металл. Растворы полимера наносились на стеклянные подложки методом центрифугирования (3000 об/мин) из раствора ПДФ в циклогексаноне. Сушка образцов производилась в вытяжном шкафу 60 мин при нормальных условиях, далее в сушильном шкафу 60 мин при температуре 150°C – для удаления остатков растворителя из объема полимерной пленки. Контроль качества и толщины полимерных пленок проводился методами атомно-силовой микроскопии с помощью микроскопа СММ-2000Т.

Структура полученных образцов представлена на рис. 1, а. Электроды были изготовлены из алюминия методом термодиффузионного напыления, нижний электрод был сплошным, верхние электроды были нанесены через теневую маску таким образом, что площадь составляла 8 мм<sup>2</sup>.

Измерения производились по стандартной схеме измерения импеданса. На рис. 1, б представлена упрощенная предполагаемая эквивалентная схема образца, соответствующая параллельной RC-цепочке. В простейшем приближении емкость структуры определялась по геометрическим параметрам, так как диэлектрическую проницаемость пленок ПДФ в использованном диапазоне от 0.1 до 10<sup>6</sup> Гц можно считать постоянной и равной 3.0 [7]. Напротив, активное сопротивление  $R_a$  может зависеть от многих параметров. Природа этого сопротивления в общем случае, например, для конденсаторов, определяется проводимостью диэлектрической прослойки и токами утечки. В случае использования полимерной пленки ПДФ, ситуация будет намного сложнее, так как проводимость пленок ПДФ зависит от большого количества факторов, таких как: толщина полимерной пленки, напряжения, прикладываемого к структуре металл/полимер/металл. В данном случае, так как пленки относительно тонкие, активное сопротивление полимерной пленки может изменяться в широких пределах, от десятков ГОм, до перехода в состояние с высокой проводимостью, то есть режима короткого замыкания.

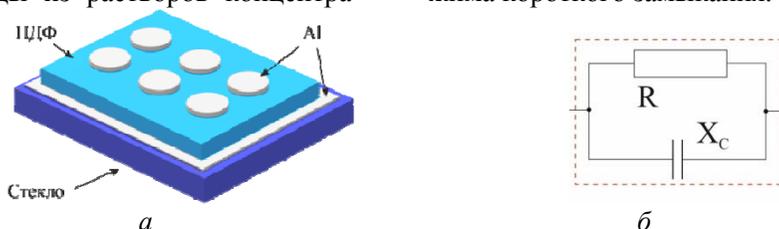


Рис. 1: а – структура образцов; б – эквивалентная схема структуры

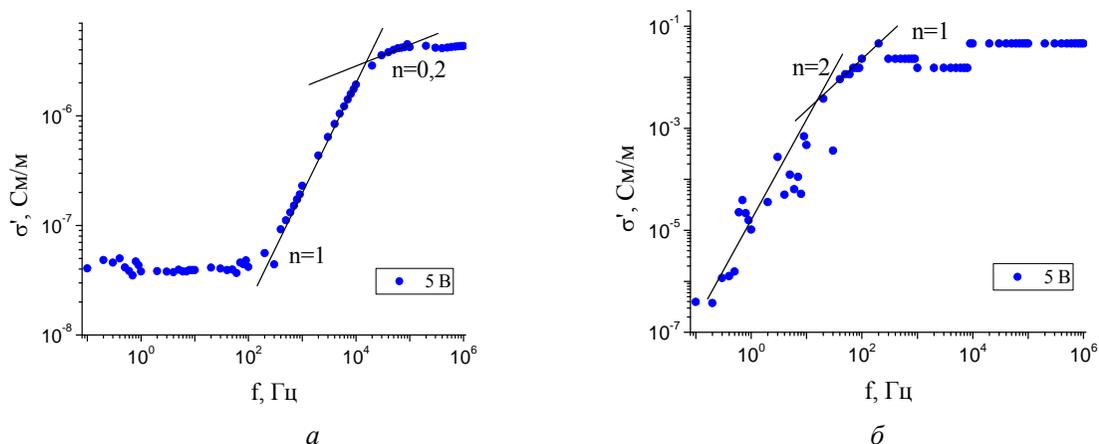


Рис. 2. Зависимость проводимости полимерной пленки от частоты для пленок толщиной: *a* – 900 нм и *б* – 80 нм

При измерениях на образец подавалось переменное напряжение с действующим значением 5 В. По полученным значениям была рассчитана проводимость полимерных пленок.

На рис. 2 представлены графики зависимостей проводимости полимерной пленки от частоты переменного поля. На каждом графике условно можно выделить 3 участка. На начальном участке, в области сверхнизких частот, проводимость полимерной пленки во всех случаях изменяется слабо. На втором участке идет резкий рост проводимости, далее, на третьем участке, проводимость структуры слабо зависит от частоты. Наибольший интерес представляет второй участок, на котором рост проводимости от частоты происходит по-разному, для пленок разной толщины, диапазон частот от  $10^2$  до  $10^5$  Гц (рис. 2, *a*) и от 1 до 100 Гц (рис. 2, *б*). На этих участках, проводимость пленки толщиной 900 нм возрастает на 3 порядка, а для пленки толщиной 80 нм это изменение составляет 6 порядков, т.е., до перехода пленки в высокопроводящее состояние.

Проводимость неупорядоченных сред в переменном электрическом поле хорошо описывается моделью Джоншера [8]. Согласно данной модели, действительная часть комплексной проводимости является степенной функцией частоты электрического поля и определяется как:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n,$$

где  $\omega$  – угловая частота,  $\sigma_0$  – проводимость при постоянном поле,  $A$  – коэффициент, зависящий от температуры, а  $n$  – дробный показатель степени, принимающий значения  $0 < n < 1$ . Если проанализировать полученные результаты со-

гласно этой функции, то наблюдается хорошее согласие. Для пленки, толщиной 900 нм получено (рис. 2, *a*), что показатель степени  $n = 1$  и с повышением частоты уменьшается до 0.2. В то же время обращает на себя внимание большое значение показателя  $n = 2$  (рис. 2, *б*) для пленки толщиной 80 нм. Несмотря на то, что существуют теоретическая возможность получить материалы с  $n > 1$ , наблюдаемое поведение частотной зависимости требует иной интерпретации [3]. Для этого следует рассмотреть поведение объемных и дипольных зарядов в зависимости от толщины полимерной пленки. Действительно, согласно работе [9], зависимость энергий активаций центров захвата от толщины полимерной пленки имеет сложный вид. Согласно этой работе, для пленок толщиной до 60 нм наблюдается большая величина энергии активации дипольной поляризации относительно высвобождения объемного заряда, что может быть связано с ориентирующим действием поверхности подложки на сверхтонкие слои полимерной пленки. Второй диапазон от 60 до 200 нм на зависимости энергии активации от толщины связан с перестройкой надмолекулярной структуры полимерной пленки, что приводит к уменьшению значений энергий активации. Все это приводит к уменьшению влияния подложки на дипольную поляризацию, а также возникновению более мелких электронных ловушек для «связанного» объемного заряда. В третьем диапазоне толщин пленки толщиной более 300 нм происходит увеличение энергий активации. Эта область соответствует формированию ассоциатов макромолекул в объеме полимерной пленки. Появление ассоциатов

макромолекул приводит к изменению условий поляризации и, соответственно, влияет на процесс термической релаксации поляризованных молекул. При этом происходит резкое увеличение второй высокотемпературной области значений энергий активаций, соответствующих процессу формирования объемного заряда, захваченного на электронные ловушки, с тенденцией к насыщению значения энергии активации в пределах  $1.2 \pm 0.1$  эВ. В этой связи большие значения показателя  $n$  могут быть объяснены большим влиянием поверхностной поляризации для рассмотренных полимерных пленок. Влияние поверхностной поляризации, а также вклад границы раздела металл/полимер более подробно обсуждается, например, в работах [10, 11].

Таким образом, показано, что метод джоншеровского универсального динамического отклика может быть применен для исследования особенностей транспорта носителей заряда и анализа зарядово-неустойчивых процессов в электроактивных полимерных материалах. При этом структура полимерной пленки и ее толщина может оказывать существенное влияние на механизмы транспорта носителей заряда.

*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. Choudhary S., Sengwa R.J. Morphological, structural, dielectric and electrical properties of PEO–ZnO nanodielectric films // *Journal of Polymer Research*. 2017. V. 24. № 3. P. 1–12.
2. Dyre J.C., Schröder T.B. Universality of ac conduction in disordered solids // *Reviews of Modern Physics*. 2000. V. 72. № 3. 873 p.
3. Tsonos C. Comments on frequency dependent AC conductivity in polymeric materials at low frequency regime // *Current Applied Physics*. 2019. V. 19. № 4. P. 491–497.
4. Chassenieux C., Nicolai T., Benyahia L., Rheology of associative polymer solutions // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2011. V. 16(1). P. 18–26.
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(дифениленфталаида) // *ВМС А*. 1987. № 29. 1431 с.
6. Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Карамов Д.Д., Набиуллин И.Р., Кульвелис Ю.В. Надмолекулярная

структура тонких пленок электроактивного полимера // *ФТТ*. 2016. Т. 58. № 5. С. 1030–1035.

7. Белова В.А., Бороздюля В.Ф., Иванова Т.Ф., Капралова В.М., Сударь Н.Т. Особенности диэлектрических свойств полидифениленфталаида при повышенных температурах // *Журнал технической физики*. 2015. Т. 85. № 4. С. 110–113.

8. Baranovski Ed.S. Charge transport in disordered solids with applications in electronics // Chichester: John Wiley & Sons. 2006. 479 p.

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

10. Галиев А.Ф., Лачинов А.А., Карамов Д.Д., Лачинов А.Н. Влияние деформации металла на свойства потенциального барьера в структуре металл/полимер // *Известия Уфимского научного центра РАН*. 2021. № 1. С. 97–101.

11. 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. Choudhary S., Sengwa R.J. Morphological, structural, dielectric and electrical properties of PEO–ZnO nanodielectric films // *Journal of Polymer Research*, 2017, vol. 24, no. 3, pp. 1–12.
2. Dyre J.C., Schröder T.B. Universality of ac conduction in disordered solids // *Reviews of Modern Physics*, 2000, vol. 72, no. 3, 873 p.
3. Tsonos C. Comments on frequency dependent AC conductivity in polymeric materials at low frequency regime // *Current Applied Physics*, 2019, vol. 19, no. 4, pp. 491–497.
4. Chassenieux C., Nicolai T., Benyahia L., Rheology of associative polymer solutions // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2011, vol. 16(1), pp. 18–26.
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 poli(difenilenftalida) // *VMS A*, 1987, no. 29, 1431 p.
6. Kornilov V.M., Lachinov A.N., Karamov D.D., Nabiullin I.R., Kul'velis Yu.V. Nadmolekulyarnaya struktura tonkikh plenok elektroaktivnogo polimera // *FIT*, 2016, vol. 58, no. 5, pp. 1030–1035.
7. Belova V.A., Borodzyulya V.F., Ivanova T.F., Kapralova V.M., Sudar' N.T. Osobennosti dielektricheskikh svoystv polidifenilenftalida pri povyshennykh temperaturakh // *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 2015, vol. 85, no. 4, pp. 110–113.
8. Baranovski Ed.S. Charge transport in disordered solids with applications in electronics // Chichester: John Wiley & Sons, 2006, 479 p.

9. 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.

10. Galiev A.F., Lachinov A.A., Karamov D.D., Lachinov A.N. Vliyanie deformatsii metalla na svoystva potentsial'nogo bar'era v strukture metall/polimer //

Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN, 2021, no. 1, pp. 97–101.

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

---

## JONESHER'S UNIVERSAL DYNAMIC RESPONSE IN POLY(DIPHENYLENE PHTHALIDE) THIN FILMS

© A.F. Galiev<sup>1,2</sup>, V.R. Karimov<sup>2</sup>, M.S. Ishmukhametov<sup>2</sup>, N.S. Bulankin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Molecule and Crystal Physics – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre  
of the Russian Academy of Sciences,  
151, ulitsa Prospekt Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

<sup>2</sup>Akmullah Bashkir State Pedagogical University,  
3a, ulitsa Ojkyabrskoy Revolyutsii, 450008, Ufa, Russian Federation

It is known that the supramolecular structure of organic materials can have a significant effect on the conductivity of polymer films in both constant and alternating fields. In particular, the presence of associative supramolecular formations can lead to a significant increase in the local dielectric constant. At the same time, the presence of different types of supramolecular ordering can lead to the predominance of certain charge transfer mechanisms in polymer films, and, consequently, to the presence of a dependence of conductivity on the electric field strength. The degree of molecular ordering, both on the surface and in the bulk of a polymer film, can also have a significant effect on polarization. In this regard, studying the influence of the supramolecular structure on the conductivity of polymer films in an alternating electric field is an urgent task.

Previously, using various methods, it was established that the supramolecular structure of films with a thickness of more than 300 nm is determined mainly by supramolecular formations of an associative structure. The structure of films with a thickness of 100 to 300 nm is determined by the mixed structure of globular and associative formations. The structure of films less than 100 nm thick is determined by supramolecular formations of a globular. It was also established by the method of thermally stimulated depolarization that three regions are observed on the dependence of the activation energy of capture centers on the thickness of the polymer film, corresponding to different supramolecular organizations.

In this work, the dependence of the conductivity of poly (diphenylene phthalide) films in an alternating electric field in the low-frequency range from 0.1 to 10<sup>6</sup> Hz on the supramolecular structure of polymer films was studied. It was found that the type of dependence of the conductivity of polymer films on the frequency of an alternating field depends on the thickness and supramolecular structure of the polymer films, as well as the electric field strength. The applicability of the Jonsher's model, which describes the conductivity of amorphous materials in an alternating electric field, for thin polymer films is discussed. A correlation between the power-law dependence index and the supramolecular structure of the polymer film and the influence of dipole polarization and injection of charge carriers into the bulk of the polymer film on the conductivity of the polymer film have been revealed.

Keywords: polymer film, conductivity, alternating electric field, supramolecular structure.