

А. Ф. Пономарев, А. В. Мошелев, В. Х. Ильясов,
А. Н. Лачинов, В.М. Корнилов, С. Н. Салазкин,
В. В. Шапошникова, Д. С. Шарапов, А. О. Буракова, Н. В. Улитин

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ТОКА ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ

Ключевые слова: полиариленфталиды, термостимулированная деполяризация, энергия активации.

Целью данной работы явилось исследование влияния химической структуры фталидсодержащих сополиариленэфиркетон (со-ПАЭК) на процессы генерации и транспорта зарядов в тонких полимерных пленках. Установлено, что в зависимости от химического строения сополимеров энергия активации может изменяться от 0.02 до 1.05 эВ. Показано, что путем изменения величины поляризующего поля можно изменять соотношение между различными вкладами в ток деполяризации.

Keywords: polyarylenephtalides, thermostimulated depolarization, activation energy.

The purpose of this work was to study the influence of the chemical structure of the phtalid-containing copolyarylenetherketons (co-PAEK) on the charge generation and transportation process in fine polymer films. It has been established that subject to a chemical structure of co-polymers, activation energy may change from 0.02 to 1.05 eV. It has been shown that by changing of the polarizing field value it is possible to change the ratio between various contributions into depolarization current.

Введение

Тонкие пленки полиариленфталидов [1] обладают уникальными свойствами. В работах [2] было показано, что при определенных условиях они переходят из диэлектрического состояния, характерного для несопряженных полимеров, в высокопроводящее, сравнимое с проводимостью металлов. Электропроводность тонких пленок полимеров данного класса чувствительна к таким воздействиям как внешнее давление [3], электрическое и магнитное поле [4, 5]. Также было установлено, что данный класс полимеров обладает интересными оптическими свойствами [6].

В работе [7] была высказана гипотеза о важной роли электронных состояний локализованных в запрещенной зоне полимеров. Переход в высокопроводящее состояние при этом рассмотрении выглядит как результат их делокализации и формирования в середине щели по подвижности узкой зоны когерентного переноса заряда. Однако спектры флуоресценции [6] и спектры эмитированных из полимерной пленки электронов [8] свидетельствуют о более сложном характере распределения электронных состояний в области запрещенных энергий.

Одним из эффективных способов исследования параметров носителей зарядов в диэлектриках является метод термостимулированной деполяризации [9-12], который дает информацию о механизме электрической релаксации и энергетических параметрах электрически активных центров в диэлектриках или полупроводниках.

Исследование методом ТСД тонких полимерных пленок сталкивается с тем, что в пленке за счет внешнего электрического поля и наличия металлических контактов возникает сложная конфигурация полей и зарядов, особенно в области поверхностного интерфейса [6].

В работе [13] при исследовании методом ТСД пленок полидифениленфталид (ПДФ) были выявлены механизмы дипольной поляризации, связанные с боковыми фталидными фрагментами. При этом дополнительно происходило формирование объемного заряда, за счет наличия в тонкой пленке полимера ловушечных состояний, заполняемых инжектированными зарядами. Значительный дипольный момент и подвижность фталидного фрагмента позволяет предположить, что величина заряда, высвобождаемого в процессе деполяризации, должны зависеть от содержания этих фрагментов в полимерной цепи. В связи с этим, целью данной работы являлось исследование влияния химической структуры полиариленфталидов, в частности, содержания фталидного фрагмента в макромолекуле на спектр тока деполяризации (ТД).

В работе были использованы статистические фталидсодержащие сополиариленэфиркетоны (со-ПАЭК) [1]. Ранее в работе [14] были представлены результаты исследования этих полимеров методом термостимулированных токов. Было установлено, что концентрации и энергии активации электронных ловушек сильно зависят от химической структуры сополимеров. В настоящей работе был использован метод ТСД, который помимо своих основных достоинств позволяет проводить измерения без приложения внешнего электрического поля и, тем самым, исключая влияние инжекционных процессов при высоких температурах.

В данной работе были изучены сополимеры (со-ПАЭК) на основе бисфенола, фенолфталеина и 4, 4' – дифторбензофенона с содержанием фталидного фрагмента 1%, 3%, 5%, 10%, 15% и 20% мол., которые обозначим полимер 1, 2, 3, 4, 5 и 6, соответственно. Образец представлял собой многослойную систему типа «сэндвич» – металл-полимер-металл. Он изготовлялся следующим

путем. Металлические пленочные электроды толщиной от 50 до 100 нм изготавливались методом термодиффузионного напыления в вакууме. Нижний электрод напыляли на стеклянную подложку. Полимерный образец наносили на подложку с электродом методом центрифугирования из 5 % раствора полимера в циклогексаноне. Полимерную пленку вначале высушивали при комнатной температуре, а затем выдерживали в сушильном шкафу при температуре 423 К для удаления остатков растворителя. Толщина пленки полимера составляла около 0.8 мкм. Измерение толщин проводили при помощи профилометра ПРОФИ 130. Верхний электрод наносился на поверхность полимерной пленки. В качестве материала электродов использовался алюминий.

Для поляризации полимерной пленки на образец подавали электрическое поле, после чего экспериментальную структуру охлаждали в заданном поле до 160 К. Измерения проводили в диапазоне температур от 160 К до 370 К. Выбор этого диапазона температур обусловлен тем, что ранее в нем наблюдали пики термостимулированных токов для полидифениленфталата [15]. Величина поляризующего поля составляла $6 \cdot 10^5$ В/см, а время поляризации 45 минут.

При измерении тока деполяризации поляризованный образец накоротко замыкали через микровольтнаноамперметр Ф136, включенный в режим измерения тока. Затем образец нагревали по линейному закону с постоянной скоростью изменения температуры

Результаты измерения спектров ТСД представлены на рис.1. На данных зависимостях можно выделить две области максимумов токов деполяризации (ТД). Первая расположена от 160 до 280 К, а вторая в интервале от 280 до 300 К.

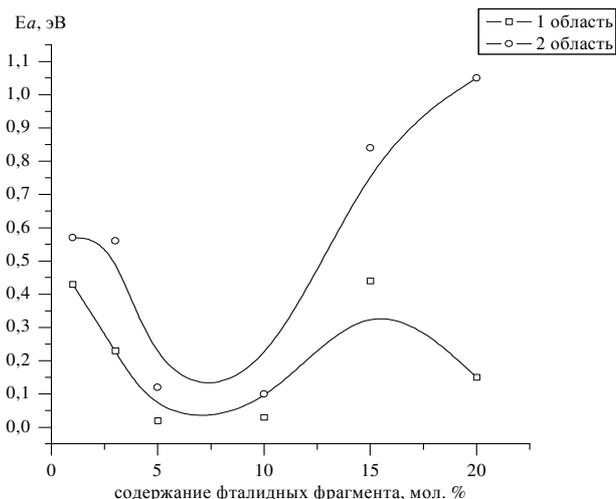


Рис. 1 – Зависимость термостимулированных токов деполяризации от температуры полимерных образцов. Скорость нагревания 3 град/мин

Для полимера 1 первый максимум находится в районе 200 К. Второй максимум при температуре 280 К. Для полимера 2 первый максимум сместился к 210 К. Второй максимум расположен в той же области температур, что и для предыдущего полимера. Полуширина у первого полимера больше в первой области, а для второй области она примерно совпадает.

Для полимера 3 можно выделить две области. В первой области наблюдается два пика ТД в районе 170 и 200 К соответственно. Во второй области пик ТД расположен вблизи 250 К. Причем для данного полимера наблюдаются пики ТД в области высоких температур при 340 и 370 К соответственно. Значение полуширин ТД существенно не изменяется.

Для полимера 4 пики ТД возникают вблизи 290 К и 370 К соответственно.

Отличительной особенностью спектров ТД данного полимера от рассмотренных выше полимеров 1, 2 и 3 является форма пиков ТД. Их полуширина значительно больше по сравнению с другими полимерами, а скорость нарастания тока уменьшается.

Для полимера 5 пики ТД расположены вблизи 240 К и при 290 К. при этом их полуширина уменьшается по сравнению с четвертым образцом и сравнивается с полушириной полимера 3.

Для полимера 6 выделяются два пика ТД с максимумами вблизи 260 К и 300 К. Значение полуширины пиков данного полимера совпадает по значению с параметрами пиков полимера 4.

Приведенные на рис.1 результаты показывают, что концентрация фталидного фрагмента существенно влияет на спектр ТСД.

Наблюдаемые пики в первой низкотемпературной области можно связать с ориентационным движением диполей (β -пики) [10]. Появление β -пиков обычно связывают с разупорядочением полярных боковых фталидных групп в полимере, сопровождающееся локальными поворотами этих групп, для чего требуется относительно «небольшое» значение тепловой энергии.

Минимум тока между первой и второй областями означает, что дипольные заряды релаксировали.

Пик тока ТСД во второй области можно связать с релаксацией пространственного заряда, который может появиться в процессе термоионизации ловушек или в результате захвата носителей заряда в ловушки в результате инъекции из электродов во время процедуры поляризации полимерного пленочного образца. При низких температурах эти заряды остаются замороженными, но при повышении температуры они приобретают способность к перемещениям.

Возможен такой сценарий, при котором при поляризации пленки со-ПАЭК заряд сначала захватывается в ловушки, связанные с дипольными группировками. Затем заряд захватывается на следующий уровень ловушек, которые находятся глубже, чем первый уровень ловушек что приводит

к формированию объемного заряда. При деполаризации сначала высвобождается дипольный заряд, т.к. для этого необходимо меньше энергии, а затем высвобождается объемный заряд.

Наличие более узкого пика для полимера 1 предположительно связано с тем, что диполи имеют более узкое распределение по временам релаксации.

Для наглядности по данным, представленным на рис.1, были построены графики максимальных значений тока и заряда [16], высвобождаемого в процессе термостимулированной деполаризации для обеих областей в зависимости от концентрации фталидного фрагмента в полимерной пленке (рис. 2).

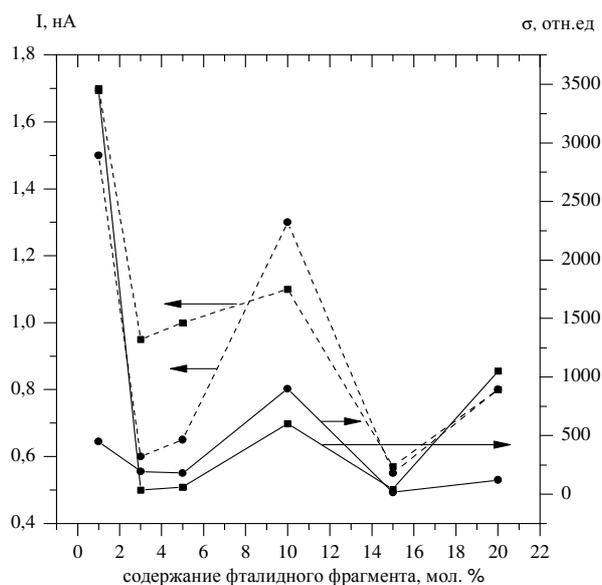


Рис. 2 – Зависимость интенсивности пиков в спектре ТД (---) и заряда (—), высвобождаемого в процессе термостимулированной деполаризации, от содержания фталидного фрагмента в полимере (● – 1 область, ■ – 2 область)

Из полученных зависимостей видно, что максимальное значение тока убывает с ростом концентрации фталидного фрагмента, причем зависимость имеет осциллирующий характер. Полученные результаты противоречат разумному предположению о том, что величина тока деполаризации должна быть пропорциональна количеству деполаризируемых фрагментов молекул. Следовало бы предположить, что при увеличении концентрации фталидных группировок ток в первой области должен выходить на насыщение. Но этого не происходит, т.к. возможно при деполаризации происходит наложение нескольких дополнительных механизмов. Возможно, деполаризация обусловлена не только фталидными группировками, но и остальной частью молекулы полимера. В полимере имеются также и изопропилиденовые группы. При маленьких концентрациях фталидных фрагментов, возможно, большую роль играют именно изопропилиденовые группы. Помимо этого в работе [17] показано, что на спектр электронных состояний влияет в том числе и область стыка

фрагментов различной структуры макромолекулы. Поэтому мы имеем такой вид зависимости для I_{max} от концентрации.

В работе [18] приведена зависимость пороговой толщины переключения проводимости тонких пленок рассматриваемой группы полимеров от концентрации фталидного фрагмента. Из приведенной зависимости видно, что она также имеет нелинейный характер, с максимумом при 10% концентрации.

Для выявления причины такого вида приведенных зависимостей были рассчитаны энергии активации. Значения энергии активации, полученные для каждого полимера, представлены в таблице 1. Эти значения рассчитывались по методике, рассмотренной в [19]

$$E_a = \frac{RT_{max}^2}{b\tau_{max}}, \quad (1)$$

$$\tau_{max} = \frac{\sigma(T_{max})}{I_{max}}, \quad (2)$$

$$\sigma(T_{max}) = \int_t^{\infty} I(t)dt = \frac{1}{b} \int_{T_{max}}^{\infty} I(T)dT,$$

где E_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T_{max} – температура максимума пика (К), b – скорость изменения температуры, τ_{max} – время релаксации, $\sigma(T_{max})$ – заряд, высвобождаемый в процессе релаксации, I_{max} – максимальное значение тока при температуре T_{max} .

Таблица 1 – Значения энергии активации

№ полимера	Концентрация фталидных фрагментов (%)	1 область (эВ)	2 область (эВ)
1	1	0.43	0.57
2	3	0.23	0.36
3	5	0.02	0.12
4	10	0.03	0.1
5	15	0.44	0.84
6	20	0.15	1.05

График зависимости энергий активации со-ПАЭК от содержания фталидного фрагмента в полимере приведен на рис.3. Причем если сопоставить данный график с графиком критической толщины по электронному переключению за счет давления, приведенному в [18] то видно, что энергия активации уменьшается с увеличением критической толщины переключения по давлению. И наоборот, т.е. энергия активации увеличивается, а критическая толщина уменьшается.

График зависимости E_a от концентрации фталидных группировок рис.3, рассчитанный методом ТСД ведет себя подобно аналогичному графику, рассчитанному методом ТСТ [14]. Это говорит о том, что здесь возможно работают аналогичные механизмы.

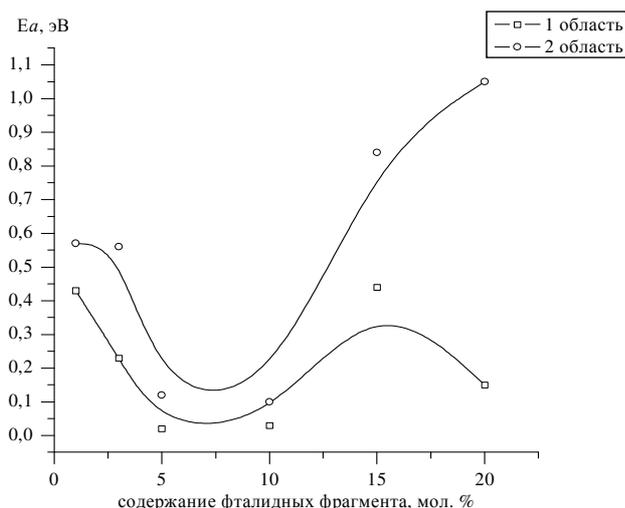


Рис. 3 - Зависимость энергий активации со-ПАЭК от содержания фталидного фрагмента в полимере

Концентрация фталидных группировок влияет на вид спектра ТД полимеров, на форму и амплитуду пиков.

В статье [14] показано, что для данного полимера совпадает динамика поведения значений энергий активации. На основании этого сделаны выводы, что молекулярная структура влияет на спектр электронных состояний. Вероятно, такое поведение параметров 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 [20], согласно которой глубина электронной ловушки оценивается соотношением

$$\Delta E = \xi_G - \xi_H + E_P + E_E \quad (4)$$

Здесь ξ_G – энергия электронного сродства “гость”, ξ_H – энергия электронного сродства “хозяин”, E_P – энергия поляризации, E_E – энергия электрического поля.

Величины энергии электронного сродства не могут зависеть от количественного содержания компонентов. Энергия поляризации E_P может зависеть от стереометрии молекулярных фрагментов и их поляризуемости, изменяющихся в определенных пределах. Если следовать логике соотношения (4), то при малых концентрациях фталидного фрагмента глубина ловушки увеличивается с ростом энергии поляризации, которая достигает насыщения при определенной концентрации фталидного фрагмента. Уменьшение ΔE может быть связано с компенсацией E_P за счет специфического дипольного взаимного упорядочения фталидных группировок. Это означает, что при содержании фталидного фрагмента более 5 мол. % предположение о не взаимодействующих компонентах несправедливо. Возможно, это связано с тем, что при поляризации в объеме полимера возникает дополнительное поле

зарядов, которое оказывает влияние на спектр термостимулированной деполяризации молекул/фрагментов полимера. Можно предположить, что в полимере данное поле имеет примерно одинаковое значение, т.к. условия поляризации одинаковые. Также ведет себя и заряд, высвобождаемый в процессе деполяризации. Аналогичные концентрационные зависимости наблюдаются в экспериментах по определению критической толщины пленки при электронном переключении по давлению [18].

Полученные в ходе исследования результаты работы можно суммировать следующим образом:

1. Установлено, что спектры тока ТСД со-ПАЭК имеют сложную форму. Но их объединяет наличие двух четко выраженных низкотемпературной и высокотемпературной областей.

2. Форма пиков и положение этих областей зависит от химической структуры полимеров, в частности от содержания фталидного фрагмента.

3. Значения энергии активации процесса деполяризации сильно зависят от химической структуры полимеров. Энергии активации экстремально зависят от содержания фталидного фрагмента в макромолекуле. При этом в области температур дипольной релаксации значения E_a лежат в диапазоне от 0.02 до 0.44 эВ, а в зарядовой области от 0.1 до 1.05 эВ.

4. При малых концентрациях фталидного фрагмента характер изменения энергии активации можно объяснить на основе представлений о формировании примесных ловушечных состояний по принципу “гость–хозяин” в приближении не взаимодействующих между собой молекулярных компонентов статистического сополимера.

Таким образом, установлено, что изменение состава полимера путем синтеза статистических сополимеров фталидсодержащих полиариленэфиркетонов позволяет получить полимерные материалы с изменяемыми в широких пределах электрофизическими свойствами.

Литература

1. Салазкин С.Н. Ароматические полимеры на основе псевдохлорангидридов / С.Н. Салазкин // Высокомолекулярные соединения. – 2004. – Т. 46, № 7. – С. 1244-1269.
2. Ionov A.N. Low-resistance state in Polydiphenyleneophthalide at low temperatures / A.N. Ionov, A.N. Lachinov, M.M. Rivkin, V.M. Tuchkevich // Solid State Commun. – 1992. – V.82. – P. 609-611.
3. Лачинов А.Н. Аномальная электронная неустойчивость полимеров при одноосном давлении / А.Н. Лачинов, А.Ю. Жеребов, В.М. Корнилов // Письма в ЖЭТФ. – 1990. – Т.52, № 2. – С.742-745.
4. Zherebov A.Yu. On the mutual influence of uniaxial pressure and electric field on the electronic instabilities in polydiphenyleneophthalide / A.Yu. Zherebov, A.N. Lachinov // Synth. Metals. – 1991. – V.44. – P.99-102.
5. Лачинов А.Н. Особенности гигантского магнитосопротивления в системе ферромагнетик-полимер / А.Н. Лачинов, Н.В. Воробьева, А.А.Лачинов // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т. 84, № 11. – С. 720-722.

6. Валеева И.Л. Роль поляронных состояний в фотолюминесценции полиарилефталидов. / И.Л. Валеева, А.Н. Лачинов // Химическая физика. 1993. – Т.12, № 4. – С.51-58.
7. Лачинов А. Н. Электроника тонких слоев широкозонных полимеров / А.Н. Лачинов, Н.В. Воробьева // Успехи физических наук. 2006. – Т. 176, № 12. – С.1249-1266.
8. Юмагузин Ю.М. Энергетические распределения электронов в системе металл-полимер-вакуум / Ю.М. Юмагузин, В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов // ЖЭТФ. 2006. – Т. 130, № 2. – С. 303-308.
9. Электреты / Под ред. Сесслера Г. – М.: Мир. 1983. – 487 с.
10. Гороховатский Ю.А.. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков / Ю.А. Гороховатский, Г.А. Бордовский. – М.: Наука, 1991. – с.248.
11. Галиханов М.Ф. Полимерные короноэлектреты: традиционные и новые технологии и области применения / М. Ф. Галиханов, Р. Я. Дебердеев // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 4. – С. 56-57.
12. Фомичева Е.Е. Релаксационные процессы в композитных пленках полипропилена / Е.Е. Фомичева, Д.Э. Темнов, М.Ф. Галиханов // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 10. – С. 223-230.
13. Лачинов А. Н. О механизмах термостимулированной деполяризации в полидифенилен-фталиде / А.Н. Лачинов, В.Х. Ильясов, А.Ф. Пономарев // Химическая физика. – 2009. – Т. 28, №8 – С. 86-91.
14. Пономарев А.Ф. Новые возможности эффективного влияния на транспорт зарядов во фталидсодержащих полиарилефтиркетонах / А.Ф. Пономарев, А.В. Мошелев, В.Х. Ильясов, А.Н. Лачинов, С.Н. Салазкин, В.В. Шапошникова, Д.С. Шарапов, В.М. Корнилов // Высокомолекулярные соединения: Серия С. – 2009. – Т. 51, № 7. – С. 1300-1305.
15. Пономарев А.Ф. Термостимулированное переключение в пленках электроактивных полимеров / А.Ф. Пономарев, В.А. Красильников, М.В. Васильев, А.Н. Лачинов // Журнал технической физики. – 2003. – Т. 73, № 11. – С. 137-139.
16. Simmons J.G. Dielectric Relaxation and Its Effect on the Thermal Electric Characteristics of Insulators / J.G. Simmons, G.W. Taylor // Physical Review B. – 1972. – V. 6, № 12. – P.4804-4832.
17. Крайкин В.А. Химическая модификация как метод изучения микроструктуры сополиарилефталидов / В.А. Крайкин, Н.Г. Гилева, Э.А. Седова, С.И. Кузнецов, М.С. Лобов, З.Н. Мусина, С.Н. Салазкин // Доклады академии наук. – 2005. – Т.403, № 1. – С. 58-66.
18. Лачинов А.Н. Аномальная электронная неустойчивость полимеров при одноосном давлении / А.Н. Лачинов, А.Ю. Жеребов, В.М. Корнилов // Письма в ЖЭТФ. – 1990. – Т. 520, №. 2. – С. 742-745.
19. Г.А. Лушейкин. Полимерные электреты. – М.: Химия. 1984. – С. 184.
20. Sworakowski J. On the origin of trapping centres in organic molecular crystals / J. Sworakowski // Mol.Cryst. Liq. Cryst. – 1970. – № 11. – P. 1-11.

© **А. Ф. Пономарев** – к.ф.-м.н, доцент кафедры физики и методики обучения физике, Бирский филиал БашГУ; **А. В. Мошелев** – к.ф.-м.н., Бирский филиал БашГУ; **В. Х. Ильясов** – к.ф.-м.н.; **А. Н. Лачинов** – д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой прикладной физики и нанотехнологий БГПУ; **В. М. Корнилов** – д.ф.-м.н., профессор, ИФМК УНЦ РАН; **С. Н. Салазкин** – д.х.н., профессор, ИНЭОС РАН; **В. В. Шапошникова** – д.х.н, старший научный сотрудник ИНЭОС РАН; **Д. С. Шарапов** – к.х.н., ИНЭОС РАН; **А. О. Буракова** – аспирант кафедры ТППКМ КНИТУ, nastasiya.92@mail.ru; **Н. В. Улитин** – д.х.н., профессор кафедры ТППКМ КНИТУ.