

Энергия активации носителей зарядов в субмикронных пленках полиметилметакрилата

The activation energy of charge carriers in submicron polymethylmethacrylate films

В.Х. ИЛЬЯСОВ¹, Д.Д. КАРАМОВ^{2,3}, А.Н. ЛАЧИНОВ², Н.П. БОГДАНОВ¹

V.KH. ILYASOV¹, D.D. KARAMOV^{2,3}, A.N. LACHINOV², N.P. BOGDANOV¹

¹ Ухтинский государственный технический университет, Ухта, Россия

² Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа, Россия

³ Акмуллинский университет, Уфа, Россия

¹ Ukhta State Technical University, Ukhta, Russia

² Institute of molecule and crystal physics of Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

³ Akmulla University, Ufa, Russia

pt22_ilyasvN@list.ru

Проведено измерение токов деполяризации в субмикронных пленках полиметилметакрилата (ПММА) с применением метода термостимулированной деполяризации (ТСД) в диапазоне от 170 до 450 К. Концентрация раствора составляла 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,5 и 10,0 масс.%. Значение напряженности поляризующего электрического поля составляло $1,7 \cdot 10^5$ В/см. Скорость изменения температуры составляла 5 К/мин. На основании экспериментальных данных показаны значения высвобождаемого заряда и энергии активации релаксационных процессов в зависимости от толщины полимерной пленки.

Ключевые слова: термоактивационная спектроскопия, токи термостимулированной деполяризации, полиметилметакрилат, энергия активации

Depolarization currents in submicron polymethylmethacrylate (PMMA) films were measured using the thermally stimulated depolarization (TSD) method in the range from 170 to 450 K. The concentration of the solution was 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,5 and 10.0 wt.%. The value of the polarizing electric field strength was $1.7 \cdot 10^5$ V/cm. The rate of temperature change was 5 K/min. Based on experimental data, the values of the released charge and the activation energy of relaxation processes depending on the thickness of the polymer film are shown.

Keywords: thermal activation spectroscopy, thermally stimulated depolarization currents, polymethylmethacrylate, activation energy

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-10-12

Введение

Известно, что морфология и структура полимерных пленок влияет на их электрофизические свойства [1, 2]. Ранее методами атомно-силовой микроскопии была исследована надмолекулярная структура субмикронных пленок электроактивного термостойкого полимера полидифениленфталида (ПДФ) [3]. Было установлено, что пленки ПДФ, полученные методом центрифугирования, являются сплошными и однородными вплоть до толщин в несколько нанометров, что соответствует двум–трем мономолекулярным слоям. При толщинах более 100 нм в объеме полимерной пленки выявлены сфероидные структуры [3]. Данная толщина хорошо коррелирует с точкой кроссовера, разделяющей области сильно разбавленных и полуразбавленных растворов, из которых изготавливались полимерные пленки. В пленках, отлитых из растворов пограничной концентрации, удалось пронаблюдать переход от глобулярной структуры – глобулы сформированы из отдельных спиральных изотактических конформаций полимерных молекул [4] – к сложной структуре, состоящей из агрегатов макромолекул, которые образованы из ассоциатов полимера в растворе.

Характер зависимости энергии активации центров захвата носителей заряда и релаксации объемного заряда от толщины полимерных пленок ПДФ также немонотонный [5]. Результаты измерения токов термостимулированной деполяризации (ТСД) тонких пленок ПДФ толщиной от 20 нм до 1,4 мкм свидетельствуют о корреляции между изменением надмолекулярной структуры полимерных пленок и величиной токов ТСД. Интерпретацию полученных результатов проводили с привлечением теории термостимулированной релаксации заряда в короткозамкнутых гетерогенных структурах.

Аналогичные результаты ожидаемы и для других аморфных полимеров. Целью данной работы являлось изучение термоактивационных процессов в субмикронных пленках коммерческого полимера полиметилметакрилата (ПММА) в зависимости от их толщины [6]. ПДФ и ПММА относятся к несопряженным полимерам, т.е. содержащим только простые сигма-связи – все атомные орбитали углерода находятся в sp^3 состоянии. В таких полимерах отсутствует делокализация π -электронов вдоль полимерной цепи, ограничиваясь пределами мономерного звена.

Экспериментальная часть

При проведении измерений токов ТСД использовали образец, представлявший собой структуру типа «сэндвич»: металл – полимер – металл (M_1 –П– M_2). Он изготовлялся следующим путем: на стеклянную подложку методом термодиффузионного напыления через теневую маску наносили первый слой металла (нижний электрод). Полимерная пленка ПММА ($M_w = 900$ –1500 кг/моль, Sigma-Aldrich, США) наносилась из раствора полимера на подложку с электродом. Для получения равномерных по толщине и однородных пленок использовали метод центрифугирования. Были использованы растворы полимеров в циклогексаноне концентрацией 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,5 и 10,0 масс.%. Толщины полимерных пленок составляли 65, 70, 200, 620, 1250, 2000 и 2800 нм соответственно. Далее на пленку также методом термодиффузионного напыления наносили второй слой металла, который образовывал верхний электрод. В качестве материала электродов использовали алюминий. Толщина электродов составляла примерно 500 Å.

Образовавшуюся на подложке полимерную пленку высушивали сначала при комнатной температуре в течение 30 минут, затем

отжигали в сушильном шкафу при температуре 150°C в течение 60 минут для удаления остатков растворителя. Далее проводили измерение токов деполяризации.

Для поляризации полимерной пленки на образец подавали электрическое поле при температуре 363 К, после чего он охлаждался в заданном поле до 170 К. В настоящей работе полимерный образец подвергали воздействию поляризующего поля величиной $1,7 \cdot 10^5$ В/см. Полное время поляризации образца составляло в среднем 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, равной 5 К/мин. Далее выполняли измерение токов деполяризации по методике, представленной в [7].

Результаты и их обсуждение

При измерении температурных зависимостей токов деполяризации были получены результаты, которые представлены на рис. 1. На представленных зависимостях можно выделить две области, связанные с ростом значения тока деполяризации.

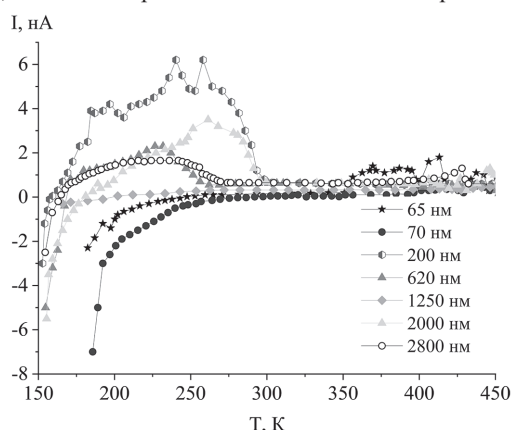


Рис. 1. Зависимости токов деполяризации от температуры при вариации толщины полимерной пленки ПММА. Скорость изменения температуры 5 К/мин.

Первая область расположена в низкотемпературном диапазоне от 160 К до 300 К. Причем можно увидеть, что наиболее ярко данные максимумы проявляются для пленок толщиной 200 нм, приготовленных из раствора полимера концентрацией 2 масс.%. Вторая область расположена в высокотемпературном диапазоне – примерно от 350 до 450 К. Из данных рис. 2 можно увидеть, что положение максимума пика тока деполяризации (ТД) и его максимальное значение (рис. 3) сильно меняется для первой области и имеет тенденцию к росту для второй области. Первая область интерпретируется в приближении дипольного заряда. Вторая область объясняется наличием широкого распределения ловушек, занятых инжектируемыми зарядами, в объеме полимерной пленки.

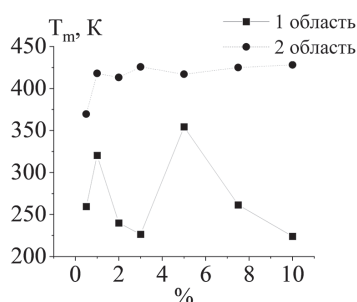


Рис. 2. Зависимость температуры максимума пиков токов деполяризации от концентрации раствора полимера.

Для анализа полученных температурных зависимостей токов деполяризации были оценены значения кажущейся энергии активации E_a релаксации диполей (первая область) и релаксации объемного заряда, сформированного на ловушках в объеме полимерной пленки (вторая область) [8]. Энергии активации были оценены методом положения температурного пика [9]. Расчет E_a проводили с учетом положения температурного пика по формуле:

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

где: k – постоянная 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.

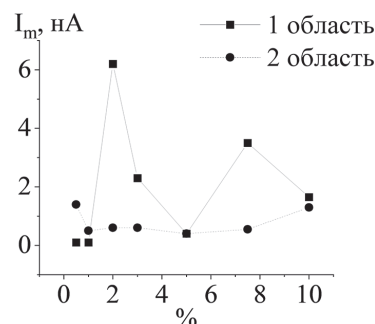


Рис. 3. Максимальные значения пиков токов деполяризации в зависимости от концентрации раствора полимера.

На рис. 4 приведены значения кажущейся энергии активации релаксационных процессов в зависимости от концентрации раствора полимера. Из представленных результатов можно увидеть, что энергия активации для первой области имеет наибольшее значение в случае пленок толщиной 65 и 70 нм (0,5 и 1,0 масс.%). Для остальных образцов показатель существенно не изменяется (рис. 4). Для второй области значение энергии активации увеличивается до толщины пленки 620 нм (3,0 масс.%), а затем наблюдается её снижение. Это говорит об уменьшении глубины залегания ловушек, связанной, возможно, с наличием дефектов в структуре пленки. Рост энергии активации, вероятно, связан с увеличением числа ловушек в объеме полимерной пленки.

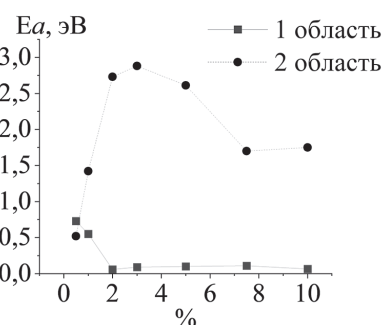


Рис. 4. Зависимость энергии активации от концентрации раствора полимера.

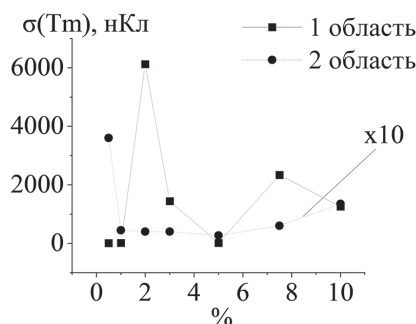


Рис. 5. Зависимость величины высвобождаемого заряда от концентрации раствора полимера.

Экспериментальные результаты для спектров ТСД образцов показали, что общий накопленный заряд для обеих областей тока деполяризации (рис. 5) растет по мере увеличения концентрации раствора полимера, а следовательно, и толщины полимерной пленки. Причина, скорее всего, связана с особенностью распределения объемного заряда в пленке. Характер изменения подобен тем процессам, которые наблюдаются в тонких пленках полидифенилфталата [5]. Это подтверждает наше предположение о схожести процессов деполяризации в несопряженных полимерах.

Литература

1. Карамов Д.Д., Лачинов А.Н., Корнилов В.М. Связь структуры пленок полидифениленфталида с их физическими свойствами // Известия РАН. Серия физическая. 2020. Т. 84, №5. С. 636–638. DOI: <http://10.31857/S0367676520050142>.
2. Галиев А.Ф., Каримов В.Р., Ишмухаметов М.С., Буланкин Н.С. Джоншерровский универсальный динамический отклик в тонких пленках полидифениленфталида // Известия Уфимского научного центра РАН. 2024. №1. С. 67–71. DOI: 10.31040/2222-8349-2024-0-1-67-71.
3. Карамов Д.Д., Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Крайкин В.А., Ионова И.А. Атомно-силовая микроскопия субмикронных пленок электроактивного полимера // Журнал технической физики. 2016. Т. 86(7). С. 124–129. DOI: <https://doi.org/10.1134/S106378421607015>.
4. Байбулова Г.Ш., Галиев А.Ф., Жданов Э.Р., Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Калимуллина Л. Р. Квантово-химические исследования надмолекулярной структуры полидифениленфталида // Вестник Омского университета. 2014. №2(72). С. 46–49.
5. 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. DOI: 10.31040/2222-8349-2024-0-1-61-66.
6. Электреты: под ред. Сесслера Г. (Sessler G.M.) / пер. с англ. под ред. А.Н. Губкина. М.: Мир. 1983. 487 с.
7. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.
8. Лачинов А.Н., Ильясов В.Х., Пономарев А.Ф. О механизмах термостимулированной деполяризации в полидифениленфталите. // Химическая физика. 2009. Т. 28 (8). С. 78–83.
9. Лушейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия. 1984. 184 с.