

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ НА ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
Ф. Агаев, 9, AZ-1143, г. Баку, Азербайджан*

Введение. Тонкопленочные полимерные электреты, сегнетоэлектрики, сенсоры и композиты на их основе – важные элементы нанотехнологии, биосенсоры, оптоэлектроники, медицинской техники, коммуникации и т.д., поэтому исследование их элементной базы очень актуально. Особое энергетическое положение сегментов макромолекул тонких полимерных пленок в объеме и на поверхностных слоях, на границах раздела фаз приводит к различию структуры в этих областях и тем самым к изменению свойств полимера. Поэтому поверхность тонких полимерных пленок и связанные с ней физические явления все более привлекают внимание исследователей, так как при определенных условиях состояние их поверхности, размерные эффекты могут быть определяющими факторами, влияющими на электроактивные, электрические, структурные и т.п. свойства [1–6].

Учитывать влияние поверхности на всех этапах получения и обработки тонких пленок (кристаллизации, термического отжига, поляризации, измерения и т.д.) практически невозможно, поэтому разными исследователями были применены как экспериментальные (наблюдение с помощью атомно-силового микроскопа [7], влияние предварительной обработки поверхности подложки [8]), так и теоретические подходы [9].

Изучено влияние типа поверхности подложки на структуру и зарядовое состояние тонких ($h < 10$ мкм) полимерных пленок, и по возможности подход к наблюдаемым эффектам осуществлялся с позиции изменения поверхностной энергии полимера на границе раздела фаз.

Экспериментальная часть. Объектами исследования были сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом состава 70:30% марки Ф2МЭ и полистирол (ПС) марки «стирофлекс».

Изотропные пленки сополимера Ф2МЭ толщиной $h = 2$ мкм получались кристаллизацией 1%-го раствора Ф2МЭ на разных подложках при температуре 373К. В качестве растворителя использовался диметилформамид (фирма Aldrich). Образцы получались на подложках Al, Si, Ge, KRS-5, стекла (оптическое) и Ф4 (тефлона), полимерные пленки ПС – при термическом испарении растворов полистирола в о-ксилоле при температурах 373 и 393К на подложках Al, стекла (оптическое) и Ф4 (тефлона).

Образцы снимались с подложки бидистиллированной водой и затем высушивались при температуре 373К в течение 1 часа. ИК-спектры образцов снимали на спектрофотометре Specord 71 JR при комнатной температуре методом отражательно-абсорбционной спектроскопии (ОАС).

Изучение поверхности пленок проводилось на атомно-силовом микроскопе (АСМ) (Nanoscope IIIa, Multimode SPM).

Поляризованное состояние образцов было получено действием коронного разряда на разную поверхность пленок в системе игла–плоскость на расстоянии между ними 10 мм при напряжении короны 6 кВ. Поверхностную плотность зарядов $\sigma_{\text{пов}}$ определяли по формуле

$$\sigma_{\text{пов}} = 0,8854\epsilon U_{\text{п}} / h,$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость; $U_{\text{п}}$ – поверхностный потенциал; h – толщина пленки. Поверхностный потенциал измерялся методом вибрирующего электрода с компенсацией. Токи термостимулированной деполяризации (ТСД) образцов снимались сразу после поляризации.

Результаты и их обсуждения. На рис. 1 представлены кривые ТСД пленки Ф2МЭ, полученной на Al подложке. Видно, что на кривых ТСД для обеих поверхностей (свободной и обращенной к подложке) наблюдается один широкий низкотемпературный пик в интервале 323–338К. В случае по-

верхности подложка/пленка максимум пика отмечается при температуре 323К, а в температурном интервале 313–323К – некоторое плечо. Для поверхности воздух/пленка пик имеет максимум при температуре около 335 К и плечо в температурном интервале 338–348К, а менее заметное плечо – при 363–373К. Различие в температурах максимумов пиков и плеча, по-видимому, является следствием формирования неперIODических наноструктур в элементах надмолекулярной организации полимера. Можно полагать, что различие поверхностной энергии подложки влияет на процесс кристаллизации приповерхностных слоев полимера [3]. На рис. 2 представлены АСМ изображения разных поверхностей пленок Ф2МЭ, полученных на Al подложке. Видно, что поверхность воздух/пленка является более гладкой, чем поверхность подложка/пленка, на последней видны влияния поверхности твердой подложки в виде неперIODических наноструктур размерами до 50 нм.

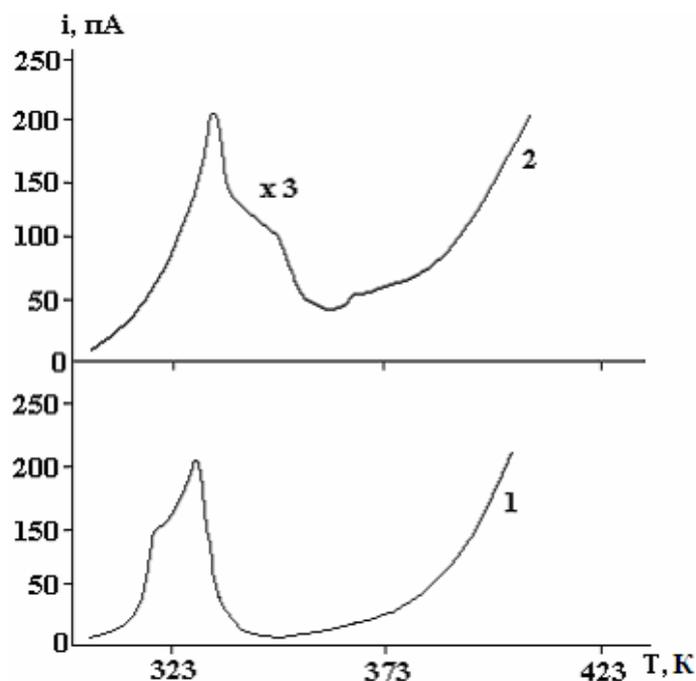
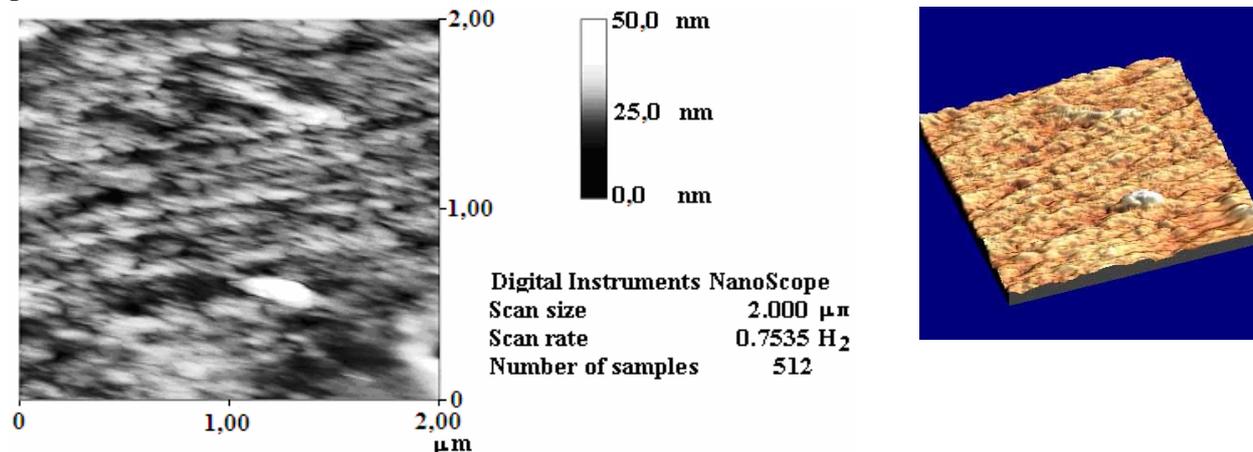


Рис. 1. Кривые ТСД для пленки Ф2МЭ, полученной на Al подложке: 1 – поверхность подложка/пленка, 2 – поверхность воздух/пленка

Из рис. 1 также видно, что для пленок, полученных на Al подложке, амплитуда токов ТСД, снятых с поверхности подложка/пленка, почти в 2 раза больше, чем в случае поверхности воздух/пленка.

Таким образом, неперIODические поверхностные наноструктуры приводят к образованию структурных дефектов, которые являются поверхностными ловушками для инжектированных зарядов. В случае поверхности воздух/пленка дефекты находятся больше в объеме, чем на поверхности. Поэтому температуры максимумов пиков смещены в сторону высоких температур. Дальнейшее повышение тока ТСД и температуры в обоих случаях связано с ростом проводимости пленок.

1



2

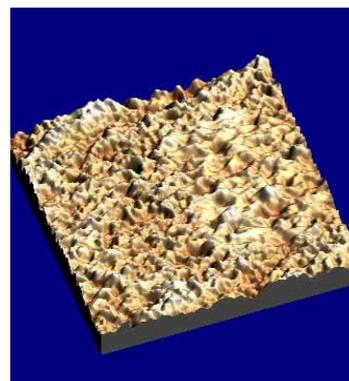
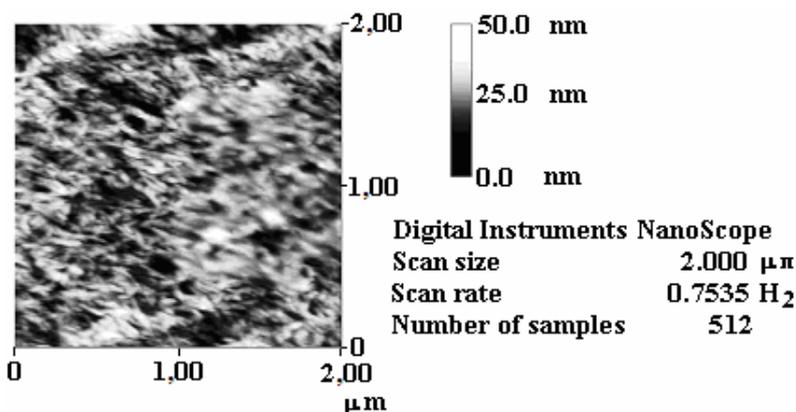


Рис. 2. Микрофотография свободной (1) и обращенной к подложке (2) поверхностей Ф2МЭ пленки, полученной на Al подложке

На кривых ТСД, снятых для обеих поверхностей пленок Ф2МЭ, полученных на стеклянной подложке, заметных изменений не наблюдается (рис. 3). Они имеют относительно простой вид – один максимум в температурном интервале 328–332К. Отсутствие плеча в этом случае свидетельствует о том, что именно взаимодействие с высокоэнергетической подложкой, такой как Al, приводит к формированию дополнительных ловушек. Измерение электретоного заряда показало, что плотность электретоного заряда пленки, полученной на Al подложке, почти в 7 раз больше, чем на стеклянной подложке. Это является следствием увеличения кристалличности пленки при кристаллизации раствора Ф2МЭ на Al подложке. Согласно [10], чем больше кристалличность, тем больше эффективная плотность электретоного заряда.

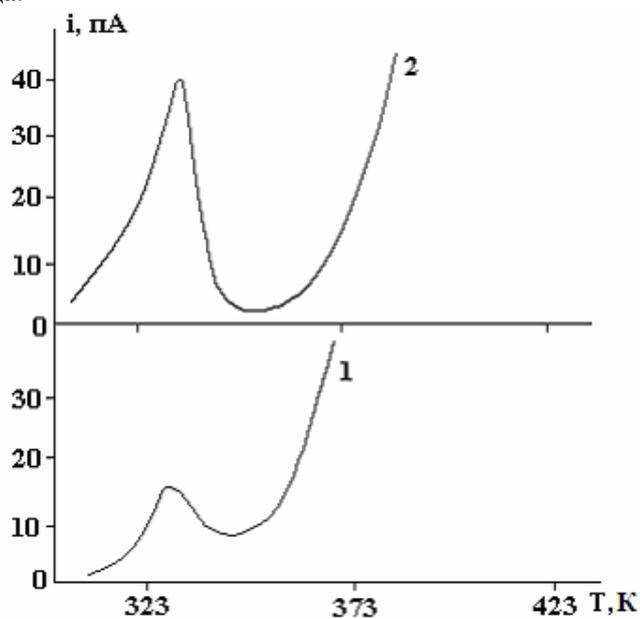


Рис. 3. Кривые ТСД для пленки Ф2МЭ, полученной на стеклянной подложке: 1 – поверхность воздух/пленка, 2 – поверхность подложка/пленка

Сравнением кривых ТСД поверхностей воздух/пленка пленок, полученных на Al и стеклянной подложках, установлено, что, во-первых, максимум температуры пика для пленки на Al подложке на 7 градусов Кельвина больше, чем максимум пика тока ТСД пленки, полученной на стеклянной подложке (337К (Al) и 330К (стекло)); во-вторых, в первом случае амплитуда тока почти в 4 раза больше [68 пА (Al) и 17 пА (стекло)]. Эти результаты можно объяснить увеличением кристалличности пленки на высокоэнергетической подложке. Но, с другой стороны, они показывают, что процесс кристаллизации на поверхности подложки не ограничивается приповерхностным слоем подложки, а распространяется через всю толщину пленки.

По ИК-спектрам было установлено, что в зависимости от типа подложки изменяется оптическая плотность сформированной пленки; пленки, полученные на Al подложке, обнаруживают относительно большую интенсивность поглощения. В таблице приведены значения плотности оптического поглощения полос пленок ПС, полученных на разных подложках при одинаковых условиях кристаллизации.

Интенсивности поглощения полос ПС, полученных на разных подложках при одинаковых условиях кристаллизации

	Подложка	Полоса, см ⁻¹						
		3027	2924	2851	1601	1494	1460	755
Поглощение, отн. един.	Al	16	59	10	43	59	53	65
	Стекло	9	41	7	35	41	44	60
	Ф4	7	32	5	12	32	28	33

Видно, что для пленок, полученных на Al подложке, интенсивность поглощения больше, чем для других подложек, то есть $I_{Al} > I_{\text{Стекло}} > I_{\text{Ф4}}$. Известно, что значения поверхностных энергий указанных подложек тоже находятся в такой же последовательности: $E_{Al} > E_{\text{Стекло}} > E_{\text{Ф4}}$ ($2500 > 250 > 24$ эрг/см²) [6]. Из сопоставленных значений I и E следует, что плотность пленок, полученных на высокоэнергетических подложках, больше. Изменение плотности непосредственно влияет на физическую структуру приповерхностных слоев и, следовательно, на надмолекулярную структуру, тем самым и на зарядовое состояние пленок.

Как показывают экспериментальные результаты, полученные на основе влияния поверхностных различных подложек на свойства полимерных пленок, характер взаимодействия подложки и приповерхностных слоев тонких полимерных пленок, по нашему мнению, определяется поверхностной энергией подложки. На рис. 4 представлена корреляция между поверхностной энергией подложки и плотностью поверхностного заряда пленок Ф2МЭ. Видно, что чем больше поверхностная энергия подложки, тем больше плотность поверхностного заряда и сформированной пленки.

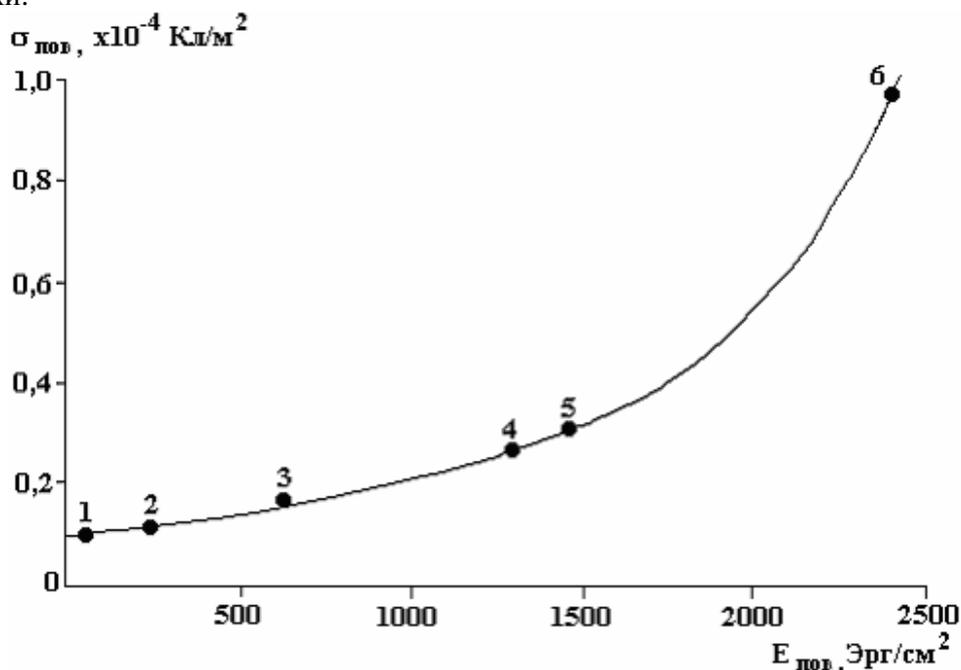


Рис. 4. Зависимость плотности поверхностного заряда σ пленок Ф2МЭ от поверхностной энергии материала подложки E : 1 – Ф4; 2 – стекло оптическое; 3 – KRS-5; 4 – Ge; 5 – Si; 6 – Al

Закключение. Таким образом, существует корреляция между поверхностной энергией подложки и электретным зарядом, а также плотностью сформированной пленки, и в случае тонких полимерных пленок влияние подложки не ограничивается приповерхностным слоем, а распространяется через всю толщину пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Stiller B., Geue T., Morawetz K., Saphiannikova M.* Optical patterning in azobenzene polymer films // *Journal of Microscopy*. 2005. Vol. 219. P. 109–114;
2. *F. Ahu Akin, Inkook Jang, Mark L. Schlossman, Susan B. Sinnott, Gerry Zajac, Erick R. Fuoco, Muthu B. J. Wijesundara, O Ming Li, Aleksey Tikhonov, Sai Venkatesh Pingali, Amanda T. Wroble, and Luke Hanley.* Nanostructure of Fluorocarbon Films Deposited on Polystyrene from Hyperthermal C₃F₅ + Ions // *J. Phys. Chem. B*. 2004. 108. 9656–9664.
3. *Гамидов Э.М., Магеррамов А.М., Гаджиева Н.Н., Нуриев М.А.* Роль поверхности при получении тонких полимерных пленок сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом // *Поверхность*, 2005. № 7. С. 83–87.
4. *Ren S.L., Yang S.R., Zhao Y.P.* Derivatization, characterization, and tribological behavior of an amine-terminated polymer surface // *Applied Surface Science*. 2004. 227(1–4). P. 293–299.
5. *Бунаков А.А., Лачинов А.Н., Салихов Р.Б.* Исследование вольт-амперных характеристик тонких пленок полидифениленфталата / *Журнал технической физики*. 2003. Т. 73 (5). С. 104–108.
6. *Бусыгин В.Б., Чалых А.Е.* Структура и энергетические свойства поверхностных слоев тонких пленок полистирола // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*, 1999. № 2. С. 15.
7. *Дементьева О.В., Рудой В.М., Яминский И.В., Сухов В.М., Корытко М.Е., Шишлова А.В., Огарев В.А.* Новый подход к исследованию поверхностных слоев стеклообразных полимеров // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*, 2001. № 4. С.70.
8. *Кочервинский В.В., Локишин Б.В., Палто С.В., Юдин С.Г.* Влияние состояния поверхности подложки на формирование пленок Ленгмюра-Блуджет поливинилиденфторида // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 2000. Т. 42. № 2. С. 245–252.
9. *Goudeau S., Galy J., Gerard J.F., Fulrichon R., Barrat J.L.* Modelling surface properties of linear amorphous polymers // *Mat. Res. Soc. Sump.* 2000. V. 629. P.F. F.9.2.1-F.9.2.6.
10. *Магеррамов А.М.* Электретный эффект в полипарахлорсилелене // *Химическая физика*. 2003. Т. 22. № 3. С. 80–83.
11. *Magerramov A.M., Sherman M.Ya., Lensnykh O.D., Korchagin A.G., Tryshev B.I.* The nature of polarization and piezoelectric properties of a vinylidene-fluoride-tetrafluoroethylene copolymer // *Polymer Science, Ser. A*. 1998. V.40. No 6. P. 590–595.

Поступила 23.05.06

Summary

The influence of different substrates on charge state of thin polymer films of P(VDF + TeFE) and polystyrene is investigated. By methods of IR spectroscopy, TSD and atomic-force microscopy (AFM) is established, that substrate surface changes supermolecular structure and molecular mobility of macromolecules, influences significantly on physical structure, charge state of films, on features of stabilization of electret charges in them. This influence is determined mainly with surface energy of substrate material. The correlation between surface energy, density of films, and also surface electret charge is determined.
