

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР ПЛЕНКА ПЭТФ – УГЛЕРОДНОЕ ПОКРЫТИЕ

С. С. Цибенко*, А. И. Драчев**, В. М. Елинсон*

**МАТИ – Российский Государственный Технологический Университет
им. К.Э. Циолковского*

109240, Москва, Берниковская наб., д. 14, стр. 2, каф «НТР», ntr@akkt.mati.ru

***Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Еникополова Российской
академии наук,*

117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70, plasma@isp.m.ru

Одним из способов изменения свойств поверхности является нанесение однослойных и многослойных покрытий методами ионно–плазменных технологий.

Целью настоящей работы является исследование влияния покрытия на электрофизические свойства полимера.

В качестве материала покрытия выбран углерод, так как углеродные покрытия могут быть получены в виде практически бесконечного ряда гетерофазных композиций, содержащих алмаз, графит, аморфный углерод и карбин в различных соотношениях. Это позволяет в широких пределах варьировать физические свойства получаемых покрытий.

В качестве подложки использована плёнка из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Нанесение углеродного покрытия на поверхность ПЭТФ производили с помощью метода ионно-плазменного осаждения. Покрытия наносили из ионного источника типа ИИ-4-0,15 («Радикал»), в который подавали пары циклогексана (рабочее давление $\sim 10^{-4}$ мм рт. ст.). Подложку предварительно подвергали ионной очистке с помощью того же ионного источника в смеси азота и кислорода. Толщина полученных покрытий составляла порядка 400 Å.

Исследования электрофизических характеристик пленок ПЭТФ с покрытием проводили с напыленными алюминиевыми электродами.

Величину плотности поверхностного заряда измеряли с помощью метода динамического конденсатора, площадь вибрирующего электрода составляла 2 см².

Изучение температурных зависимостей тангенса диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости проводили в интервале температур от 20 до 200⁰С в условиях линейного нагрева со скоростью 2 град/мин. Измерения проводили с помощью моста переменного тока Р 589 на частоте 1 кГц.

Для измерения токов термостимулированной деполяризации (ТСД) образцы поляризовали во внешнем электрическом поле $1 \cdot 10^5$ В/см при 20⁰С в течение 120 мин и при 160⁰С в течение 20 мин. После поляризации при 160⁰С образец охлаждали во внешнем поле до 20⁰С и затем поле выключали. Измерение кривых ТСД в интервале температур от 20 до 200⁰С проводили в режиме линейного нагрева со скоростью 4град/мин.

Исследование проводимости пленок осуществляли во внешнем поле напряженностью $4 \cdot 10^3$ В/см. Перед измерением образец выдерживали в течении 120 мин в поле, а затем проводили измерения температурной зависимости проводимости в режиме линейного нагрева со скоростью 0.2 град/мин.

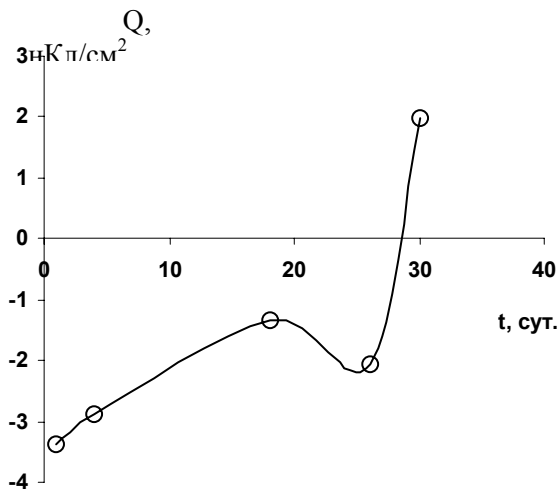


Рис.1 Зависимость среднего значения плотности поверхностного заряда пленки ПЭТФ с углеродным покрытием от времени хранения на воздухе.

характерного для углерода С=О связи, относительно интенсивности основного пика углерода 284,6эВ. Наблюдается также уменьшение интенсивности пиков 532,7эВ и

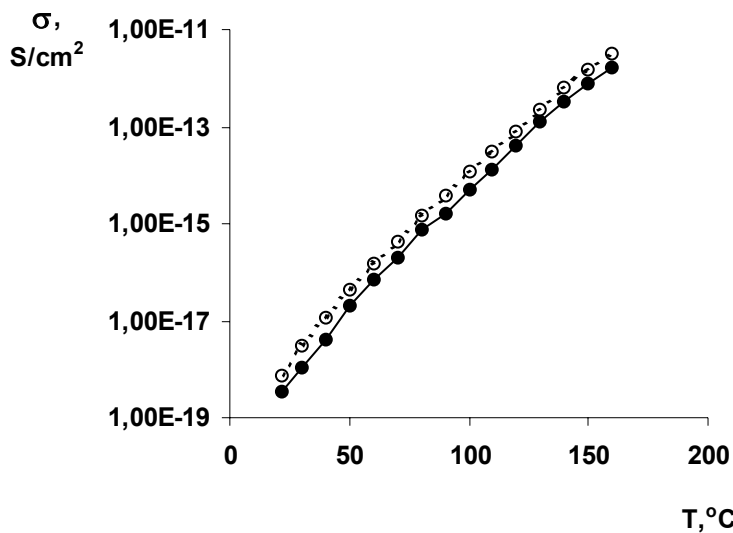


Рис.2 Температурная зависимость проводимости пленок ПЭТФ (1) и ПЭТФ с углеродным покрытием (2)

течением времени среднее значение поверхностного заряда постепенно уменьшалось (рис.1). В то же время отдельные участки поверхности характеризовались высокими отрицательными и положительными значениями Q , лежащими в интервале от -4 до $+4$ нКл/см². Дальнейшее хранение приводило к тому, что практически все участки поверхности становились положительно заряженными и среднее значение Q составляло $+2$ нКл/см².

Электронные микрофотографии поверхности ПЭТФ с углеродным покрытием показывают, что отдельные наблюдаемые элементы структуры имеют размеры, сравнимые с величиной разрешения электронного микроскопа – 70А.

Результаты электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) показали, что углеродное покрытие состоит в основном из углерода, входящего в состав С–С связей (284,6эВ). Найдено также небольшое количество кислорода, связанного с адсорбированной водой (532,2эВ). Интересно отметить, что на обратной стороне пленки наблюдается изменение углеродных и кислородных пиков, характерных для ПЭТФ. Значительно уменьшается интенсивность пика 288,4эВ,

относительно интенсивности основного пика углерода 284,6эВ. Наблюдается также уменьшение интенсивности пиков 531,2эВ, характерных для кислорода в составе С=О и С–О–С связей. Это связано, вероятно, с осаждением атомарного углеродного слоя на обратной стороне пленки ПЭТФ из-за недостаточно плотного контакта с поверхностью барабана, на котором она крепится при осаждении покрытия.

Заряд измеряли на различных участках поверхности образца. Первоначально пленка ПЭТФ с углеродным покрытием имела отрицательный поверхностный заряд (Q), распределенный неравномерно по поверхности полимера. Среднее значение величины заряда составляло $-3,4$ нКл/см². С

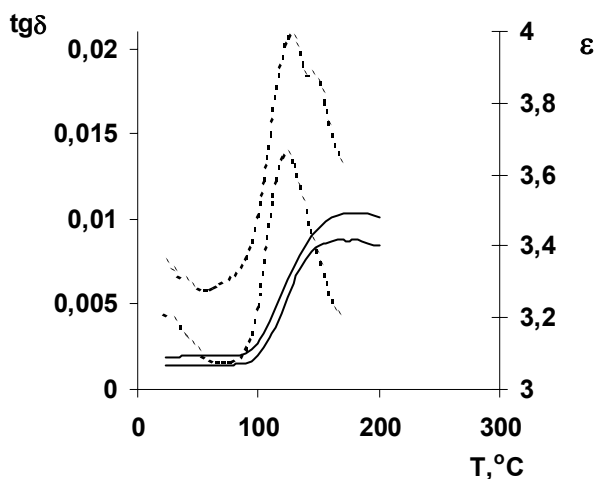


Рис.3 Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1, 3) и тангенса угла диэлектрических потерь (2, 4) для пленок ПЭТФ (1, 2) и ПЭТФ с углеродным покрытием (3, 4).

значительному уменьшению величины потенциального барьера, разделяющего металл и плёнку ПЭТФ. В результате наблюдается увеличение интенсивности инжекции электронов из отрицательного электрода в диэлектрик, что приводит к росту концентрации носителей заряда в пленке.

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь плёнки ПЭТФ с углеродным покрытием увеличиваются в широком диапазоне температур (рис. 3), что связано с ростом проводимости в объеме образца. На температурной зависимости диэлектрической проницаемости в области 100–150⁰С для исходных образцов и образцов

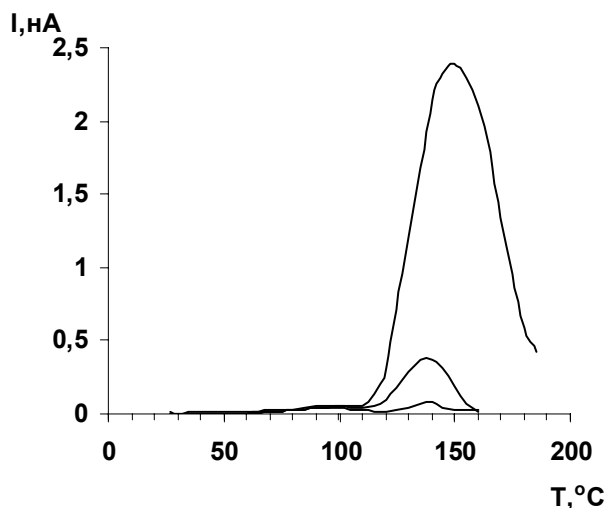


Рис. 4. Термограммы токов ТСД для пленки ПЭТФ (1) и пленки ПЭТФ с углеродным покрытием (2, 3). Кривая 2 – отрицательный электрод находился с открытой стороны пленки; кривая 3 – отрицательный электрод находился со стороны углеродного покрытия. Температура поляризации 160⁰С.

с покрытием наблюдается перегиб, который вызван увеличением подвижности макромолекул при температуре стеклования полимера. На кривой температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в данной области наблюдается максимум при 125⁰С. Кривая температурной зависимости tgδ пленки ПЭТФ с углеродным покрытием имеет еще один максимум при 150⁰С, который не характерен для ПЭТФ и связан, вероятно, с молекулярной подвижностью в углеродной плёнке.

Очевидно, нанесение тонкого углеродного покрытия оказывает влияние на энергетическую структуру перехода металл-диэлектрик, приводя к

Проводимость исходной пленки ПЭТФ экспоненциально возрастает с ростом температуры и характеризуется значением энергии активации $E_a=1.44$ эВ. В работе [1] было показано, что проводимость исходной пленки ПЭТФ связана с захватом инжектированных в образец электронов на структурных ловушках и последующим транспортом электронов по прыжковому механизму в объеме образца. Нанесение на поверхность пленки ПЭТФ углеродного покрытия приводит к росту проводимости образца в два раза во всем исследуемом интервале температур (рис. 2). При этом механизм проводимости не меняется и $E_a=1.44$ эВ.

На термограмме токов ТСД исходной пленки ПЭТФ, полученной после поляризации образца при 160⁰С, наблюдается два максимума известные из литературы: α -максимум, связанный с температурой стеклования, и интенсивный ρ -максимум, связанный с электронной поляризацией в объеме образца. Нанесение углеродного покрытия

приводит к сильному уменьшению интенсивности тока ТСД, связанного с ρ -процессом (рис. 4, кривые 2, 3). Особенно значительное уменьшение ρ -максимума наблюдается при поляризации образца, когда отрицательный электрод расположен со стороны углеродного покрытия (рис. 4, кривая 3).

По-видимому, углеродное покрытие уменьшает величину потенциального барьера перехода электрона из диэлектрика в металл. Падение величины объемного заряда, связанного с электронной поляризацией, происходит в результате того, что переход диэлектрик–металл в ПЭТФ с углеродным покрытием имеет большую вероятность (менее затруднен) и объемный заряд накапливается у положительного электрода с меньшей интенсивностью. Очевидно, переход диэлектрик–металл с обратной стороны пленки ПЭТФ, содержащей, как было показано нами, атомарный слой углерода, имеет большую вероятность из-за малой толщины этого слоя по сравнению с углеродным покрытием.

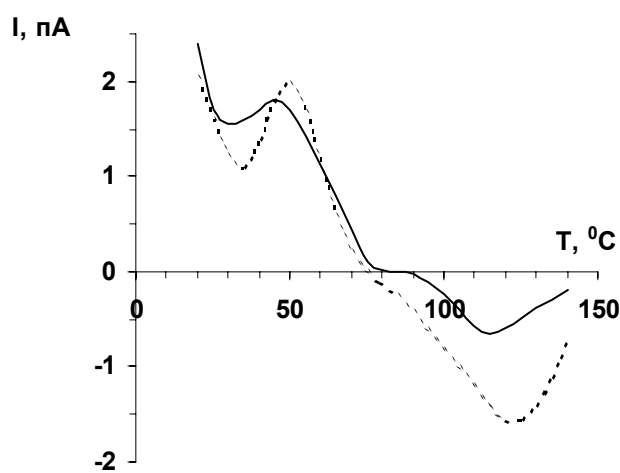


Рис. 5. Термограммы токов ТСД для пленок ПЭТФ (1) и ПЭТФ с углеродным покрытием (2). Температура поляризации 25°C.

наблюдаемые в высокотемпературной области и связанные с накоплением избыточного отрицательного заряда (рис. 5).

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что нанесение углеродного слоя на поверхность ПЭТФ оказывает значительное влияние на проводимость, электронную поляризацию и диэлектрические свойства пленки. Наблюдаемые факты объясняются изменением энергетической структуры перехода металл–диэлектрик–металл в присутствии углеродного покрытия. Очевидно, нанесение углеродного покрытия в ионном пучке приводит к уменьшению потенциального барьера данного перехода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Драчев А.И., Пак В.М., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // *Химия высоких энергий*. 2002. Т. 36. №2. С. 143.

При поляризации, когда положительный электрод находится со стороны данного слоя, объемный заряд накапливается в меньшей степени.

Высказанное предположение подтверждается результатами эксперимента по поляризации образца при комнатной температуре, когда инжектированные в образец электроны неподвижны и остаются в ловушках поверхностного слоя ПЭТФ, расположенного в области отрицательного электрода. В таком случае увеличение интенсивности инъекции электронов из металла в диэлектрик приводит к росту объемного заряда в образце. Этим объясняются более интенсивные отрицательные токи ТСД для пленки ПЭТФ с углеродным покрытием,