

Исследование транспорта носителей заряда через границу металл–полимер класса полиариленфталидов

© А.Р. Юсупов¹, Р.Г. Рахмеев², А.Н. Лачинов², Л.Р. Калимуллина^{1,2},
А.С. Накаряков¹, А.А. Бунаков¹

¹ Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,
Уфа, Россия

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

E-mail: Azat.yusupov@bk.ru

(Поступила в Редакцию 29 ноября 2012 г.)

Обсуждается влияние химической структуры полимеров класса полиариленфталидов на перенос носителей зарядов через границу металл/полимер. На основе результатов электрофизических и оптических методов, а также квантово-химического моделирования делается вывод, что изменение скелетной части полимерной молекулы приводит к существенному изменению величины потенциального барьера.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (программа „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг., соглашение № 8685).

Известно, что интерфейсы в многослойных, в том числе и органических, структурах во многом определяют их электрофизические характеристики [1,2]. Так, например, в пленке тонкого полимерного изолятора в структуре металл/изолятор/металл при определенных условиях наблюдается уровень проводимости, сопоставимый с металлами [3]. Это явление связывают с наличием избыточного поверхностного заряда в приконтактной области полимера, приводящего к изменению электронной структуры макромолекул [4]. Важным параметром, лимитирующим уровень проводимости в подобной структуре, является потенциальный барьер на границе металл/полимер. Как известно, величина потенциального барьера на границе металл/диэлектрик должна соответствовать разности энергий работы выхода металла и электронного сродства диэлектрика [5,6]. Однако для некоторых органических диэлектриков регистрируемая величина такого барьера намного меньше этой разности. В частности, подобное наблюдается в полимерах из класса полиариленфталидов (ПАФ). В работе [7] показано, что величина потенциального барьера на границе медь/полидифениленфталид (PDP) составляет ~ 0.3 eV, а не 2 eV, как можно было бы ожидать для полимеров с шириной запрещенной зоны более 4 eV.

Актуальным является вопрос о возможности изменения такого потенциального барьера путем изменения электронной подсистемы полимера (химической структуры) и (или) работы выхода металла. В связи с этим цель настоящей работы состоит в изучении влияния электронной подсистемы полимера и работы выхода металла на параметры потенциальных барьеров на границе раздела металл/полимер.

Для решения поставленной задачи были изготовлены две серии экспериментальных структур: 1) металл/PDP/Si с использованием в качестве материала

электрода меди, алюминия и золота; 2) Cu/полимер/Si с использованием полимеров из класса ПАФ (политерфениленфталида, полидифениленсульфидфталида, полидифениленоксидфталида, поли-N-фенил-дифениленфталимида) в качестве материала полимерной пленки, различающихся по структуре в скелетной части и фталидному циклу. Выбор кремния в качестве электрода был обусловлен малой величиной потенциального барьера на границе полимер/Si, не оказывающей влияния на величину изучаемого барьера на интерфейсе металл/полимер.

Металлические электроды наносились методом вакуумного термического напыления. Полимерные пленки

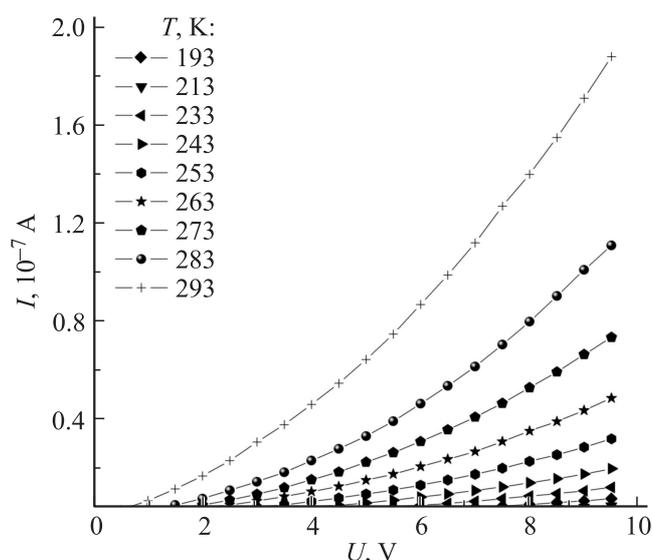


Рис. 1. Типичная ВАХ поли-N-фенилдифениленфталимида (полимера из класса полиариленфталидов), измеренная при различных температурах.

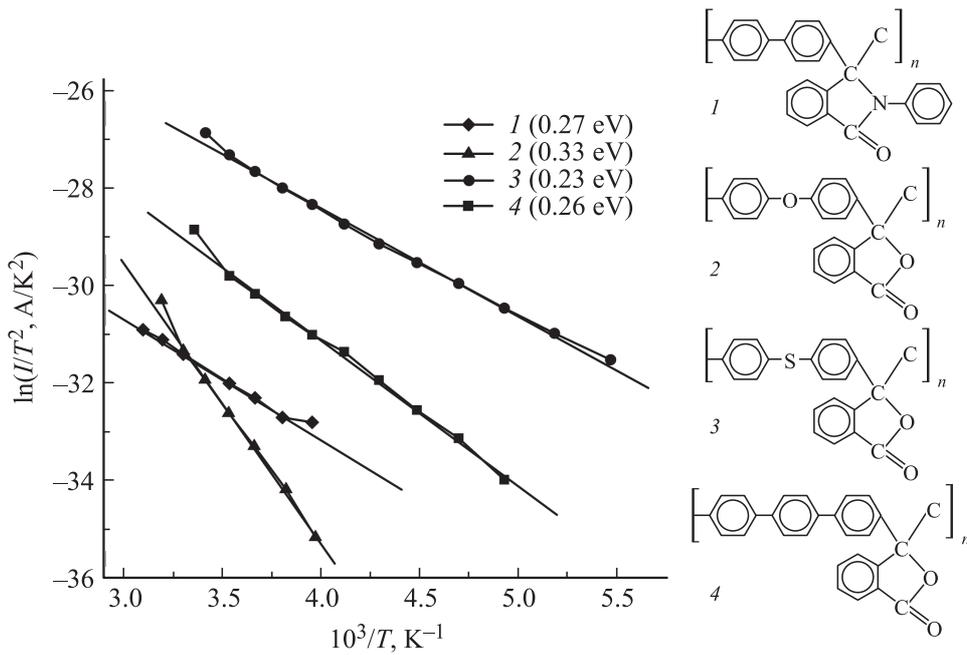


Рис. 2. Зависимость $\ln(I/T^2)$ от $10^3/T$ для обратных токов в структуре металл/полимер/полупроводник для различных полимеров. Справа представлены химические структуры исследованных соединений: 1 — поли-N-фенилдибензилфталимид, толщина пленки $d \sim 0.6 \mu\text{m}$; 2 — полидибензилоксидфталид, $d \sim 1 \mu\text{m}$; 3 — полидибензилсульфидфталид, $d \sim 0.5 \mu\text{m}$; 4 — политерфенилфталид, $d \sim 1 \mu\text{m}$. В скобках указаны значения величины потенциального барьера ϕ на границе раздела Cu/полимер.

наносились методом центрифугирования из раствора в циклогексаноне на поверхность кремниевой подложки (в работе использовался кремний *p*-типа) с последующей сушкой на воздухе (45 min) и в сушильной камере при температуре 150°C (45 min.). Толщина и качество пленок контролировались при помощи методов сканирующей зондовой микроскопии. Толщина полимерной пленки варьировалась в диапазоне 0.5–1 μm .

В качестве основного метода исследования был использован метод вольт-амперных характеристик (ВАХ). Для визуализации молекулярных орбиталей полимера использовались методы квантово-химического моделирования, а для оценки ширины запрещенной зоны — спектры оптического поглощения.

На рис. 1 представлены ВАХ структуры Cu/полимер/Si, измеренные при различных температурах. На металлический электрод подавался отрицательный потенциал.

Полученные кривые имеют нелинейный вид, причем величина тока сильно зависит от температуры.

В работе [7] было показано, что при высоких значениях температуры в структурах на основе PDP основной составляющей тока является ток, связанный с термоэлектронной эмиссией Шоттки. В связи с этим были построены зависимости в координатах $\ln(I/T^2) - 10^3/T$ (рис. 2) для образцов с различными полимерами. На представленных зависимостях хорошо выделяются области температур с линейной аппроксимацией.

В этом случае зависимость тока от температуры определяется соотношением [8]:

$$J = A^* T^2 \exp \left[\frac{-e(\phi_B - \sqrt{eF/4\pi\epsilon\epsilon_0})}{kT} \right],$$

где J — плотность тока, A^* — постоянная Ричардсона, e — заряд электрона, ϕ_B — высота барьера, F — напряженность поля, ϵ — диэлектрическая проницаемость образца, ϵ_0 — электрическая постоянная, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Рассчитанная по этим кривым (рис. 2) высота потенциального барьера ϕ представлена в таблице.

Значения потенциала ионизации (IP) и энергии сродства к электрону (EA), полученные методами квантово-химического моделирования для соединений, моделирующих мономерное звено полимера, а также значения потенциальных барьеров (ϕ), найденные экспериментально для соответствующих полимеров, и ширина запрещенной зоны, определенная методами квантово-химического моделирования (Gap_1) и экспериментально (Gap_2)

Модельное соединение	IP, eV	EA, eV	Gap ₁ , eV	ϕ , eV	Gap ₂ , eV
Дифенилсульфидфталид	6.14	1.72	4.42	0.23	4.3
Терфенилфталид	6.22	1.73	4.49	0.26	4.24
N-фенилдибензилфталимид	6.15	1.57	4.58	0.27	4.43
Дифенилфталид	6.38	1.76	4.62	0.3	4.58
Дифенилоксидфталид	6.43	1.71	4.72	0.33	4.4

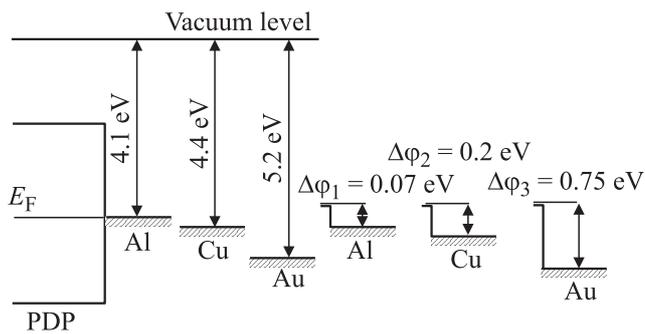


Рис. 3. Изменение величины потенциального барьера на границе металл/полидифениленфталид с увеличением работы выхода металла.

Для изучения влияния материала электрода на транспортные характеристики были измерены ВАХ структур металл/PDP/Si с использованием алюминия и золота в качестве материала электрода. Вид ВАХ исследуемых структур идентичен полученным ранее для экспериментальных структур Cu/полимер/Si (рис. 1). Температурные зависимости проводимости имели экспоненциальный характер с двумя значениями энергии активации в различных температурных диапазонах [7]. Этот результат свидетельствует о независимости механизмов переноса заряда в таких структурах от выбора материала электродов. Были проведены оценки величины потенциальных барьеров на границах Al/PDP и Au/PDP. Полученные значения отличались от параметров барьеров для структур с медным электродом (рис. 3). Различие величин потенциальных барьеров при использовании разных металлов в качестве инжектирующих электродов можно объяснить следующим образом. Как и предполагалось выше с учетом величин эффективной работы выхода для трех использованных металлов, потенциальный барьер на границе Al/PDP оказался самым низким (0.07 eV) среди исследованных структур, а на границе Au/PDP — самым высоким (0.75 eV). Таким образом, установлено, что величина потенциального барьера зависит от величины работы выхода материала электрода, а именно определяется как разность энергий уровней Ферми металла электрода и полимера.

Формирование на границе металл/PDP низкого потенциального барьера можно объяснить в рамках следующего предположения. Известно, что в пленках этого полимера при достижении толщин, меньших глубины проникновения поверхностного заряда, имеет место явление переключения в высокопроводящее состояние. Это означает, что после контактирования с металлами и перетекания заряда из металла в полимер в результате выравнивания уровней Ферми в полимерном образце возникает избыточный заряд большой плотности. Взаимодействие этого заряда с функциональными группами макромолекулы приводит к перераспределению электронных состояний органической молекулы таким образом, что вблизи середины щели по подвижности возник

ают глубокие электронные состояния. Такой механизм был предложен в работе [4]. При высокой плотности таких электронных состояний в результате перекрытия волновых функций вблизи уровня Ферми полимера формируется зона, ответственная за транспорт носителей заряда. Инжекция с электродов будет происходить именно в эту зону, что и объясняет небольшую величину потенциального барьера на границах с металлами.

Очевидно, что химическая структура полимеров также должна влиять на электронные параметры контакта металл/полимер. Однако неясно, какой из параметров (потенциал ионизации, энергия электронного сродства или оба параметра) будет определяющим. Для ответа на этот вопрос был осуществлен анализ влияния химической структуры полимеров на величину потенциального барьера путем исследования спектров поглощения и теоретической оценки методами квантово-химического моделирования ширины запрещенной зоны.

Ширина запрещенной зоны была оценена по максимумам первых пиков в спектрах ультрафиолетового поглощения (рис. 4).

Таким образом, по спектрам поглощения были получены значения ширины запрещенной зоны для политерфениленфталида (~ 4.24 eV), полидифениленсульфидфталида (~ 4.3 eV); полидифениленоксидфталида (~ 4.4 eV), поли-N-фенилдифениленфталимида (~ 4.43 eV) и PDP (~ 4.58 eV).

Для проведения теоретической оценки ширины запрещенной зоны, потенциала ионизации (IP) и срод-

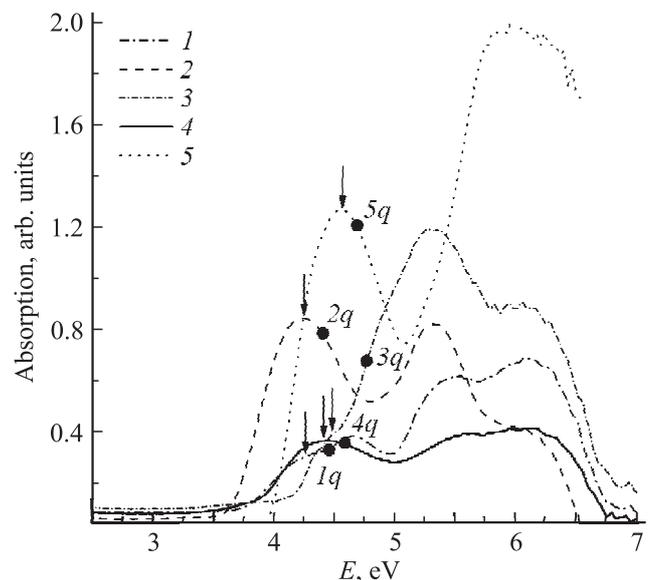


Рис. 4. Спектры поглощения, полученные на пленках толщиной ~ 130 nm. Стрелками показаны значения энергий, соответствующие ширине запрещенной зоны для полидифениленсульфидфталида (1), политерфениленфталида (2), полидифениленоксидфталида (3), поли-N-фенилдифениленфталимида (4), PDP (5). 1q–5q соответствуют значениям энергий ширины запрещенной зоны, полученной методом квантово-химического моделирования.

ства к электрону (EA) изучаемых молекул в качестве основного квантово-химического метода исследования использовался метод теории функционала плотности UB3LYP/6-31 + $G(d)$ [9,10].

Была проведена оптимизация геометрической структуры и рассчитаны энергетические характеристики модельных систем, представляющих собой мономерные исследуемых соединений. В частности, были определены полные энергии молекул и их отрицательных и положительных ионов в молекулярной и оптимизированной ионной геометрии; энергии верхних занятых и нижних вакантных молекулярных орбиталей; величины вертикального и адиабатического электронного сродства и потенциала ионизации для каждой рассматриваемой системы (см. таблицу).

Из рис. 4 видно, что значения ширины запрещенной зоны, полученные методами квантово-химического моделирования для мономеров, превышают значения, полученные по спектрам поглощения. Этот результат вполне логичен, так как все расчеты проведены для газовой фазы и для модельных соединений, представляющих собой лишь одно звено полимерной цепи.

Согласно результатам квантово-химического моделирования (см. таблицу), в молекулах, различающихся структурой основной цепи, энергия сродства к электрону остается постоянной, в то время как потенциал ионизации изменяется от соединения к соединению. Эту особенность можно объяснить, используя результаты квантово-химического моделирования [11]. Согласно этим результатам, энергия электронного сродства определяется нижней вакантной орбиталью, которая формируется электронными состояниями бокового фрагмента. Поэтому для полимеров с одинаковым боковым фрагментом энергия электронного сродства не должна сильно различаться, что согласуется с результатами расчетов. Для проверки этого утверждения был выбран N-фенилдибензилфталимид, отличающийся от остальных полимеров боковым фрагментом (структура 1 на рис. 2). Было установлено, что для N-фенилдибензилфталимида энергия сродства к электрону существенно меньше энергии остальных рассмотренных модельных соединений.

В таблице ширина запрещенной зоны (G_{ap1}) определяется как разность между энергиями первого потенциала ионизации и сродства к электрону [12]. Значения G_{ap1} приведены в порядке возрастания. Из полученных результатов (см. таблицу) следует, что с ростом потенциала ионизации и ширины запрещенной зоны (G_{ap1}) увеличивается и высота потенциального барьера на границе металл/полимер. Так, изменение структуры скелетной части молекулы путем введения гетероатомов кислорода или серы приводит к тому, что потенциальный барьер изменяется на ~ 0.1 eV (от 0.23 eV для полидибензилсульфидфталоида до 0.33 eV для полидибензилнитрофталоида). Уменьшение числа фенильных звеньев приводит к уменьшению высоты потенциального барьера от 0.3 eV для полидибензилфталоида до 0.26 eV

для политерфениленфталоида. Однако, как было установлено, изменение структуры бокового фрагмента также оказывает существенное влияние на электронные параметры. Так, для поли-N-фенилдибензилфталимида высота потенциального барьера составила 0.27 eV, в то время как для PDP высота потенциального барьера равна 0.3 eV.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют прийти к заключению, что изменение скелетной части полимерной молекулы может приводить к существенному изменению величины потенциального барьера. Другими словами, появляется возможность целенаправленного управления электронными параметрами интерфейса металл/полимер. Использование методов квантово-химического моделирования электронной структуры полиарилфталоидов, по-видимому, позволяет прогнозировать относительные изменения потенциального барьера на границе раздела металл/полимер, что может иметь большое значение при проектировании приборов молекулярной электроники.

Список литературы

- [1] P.R. Barry, P. Peumans, S.R. Forrest. *J. Appl. Phys.* **96**, 7519 (2004).
- [2] А.Н. Лачинов, А.Р. Тамеев, А.Р. Юсупов, А.В. Ванников. *Электрохимия* **48**, 347 (2012).
- [3] А.Н. Лачинов, Н.В. Воробьева. *УФН* **50**, 399 (2006).
- [4] C.B. Duke, T.J. Fabish. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1075 (1976).
- [5] К. Као, В. Хуанг. *Перенос электронов в твердых телах. В 2-х частях.* Мир, М. (1984). Ч. 1. 352 с.
- [6] I. Musa, W. Eccleston. *Thin Solid Films* **343**, 469 (1999).
- [7] Р.Б. Салихов, А.Н. Лачинов, Р.Г. Рахмеев. *ФТП* **41**, 1182 (2007).
- [8] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов.* Мир, М. (1984). Кн. 1. 456 с.
- [9] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [10] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [11] Г.Ш. Султанбаева, Л.Р. Калимуллина, Э.Р. Жданов, З.С. Самигуллина. *Нанотехнологии: наука и производство* **1**, 6, 85 (2010).
- [12] M. Pope, Ch.E. Swenberg. *Electronic processes in organic crystals and polymers.* 2nd ed. Oxford University Press, N.Y.–Oxford (1999). P. 1328.