

06;07;11

Поверхностные состояния на границе наночастица—полимерная матрица

© Е.И. Григорьев, С.А. Завьялов, С.Н. Чвалун

Государственный научный центр
Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я. Карпова, Москва
E-mail: evg@cc.nifhi.ac.ru

Поступило в Редакцию 14 октября 2003 г.

Методом спектроскопии фотопроводимости были определены барьеры инжекции дырок в нанокompозитах полипараксилилен—железо (свинец). Величина барьера равна 3.6 и 3.0 eV для железа и свинца соответственно. При напуске кислорода величина барьера уменьшается до ~ 3.2 eV для железа и ~ 2.75 eV для свинца.

Сдвиги вакуумных уровней полипараксилилена и наночастиц железа и свинца составляют величины 1.0 и 0.1 eV соответственно. Большая величина сдвига вакуумных уровней для наночастиц железа говорит о формировании поверхностного диполя, по-видимому, в результате химического взаимодействия поверхностей наночастицы и полимерной матрицы.

Перенос носителей заряда через межфазную границу металл (полупроводник) — органическое вещество является фундаментальным процессом, определяющим эффективность органических полевых транзисторов, органических светоизлучательных диодов, органических фотопреобразователей [1], проводимость молекулярных проводов [2], работу одноэлектронных транзисторов [3,4].

В последнее время значительный интерес проявляется к металл (полупроводник)—полимерным нанокompозитам [5], в которых протяженность межфазной границы наночастица—полимерная матрица очень велика и электронные свойства границы определяют проводимость полимерных нанокompозитов.

В качестве примера можно привести фотопроводимость CdSe—полимер [6], CdS—поли-N—винилкарбазол [7], CdS—полистирол [8] и сенсорные свойства металл (полупроводник)—полипараксилилен [9] нанокompозитов.

Электронная структура межфазной границы определяется химическим взаимодействием на границе и сильно зависит не только от химической природы границы, но и от технологических параметров ее формирования и окружающей газовой атмосферы. Во многих исследованиях было показано [10], что условие выравнивания вакуумных уровней органических твердых тел и металла (полупроводника) на межфазной границе, что соответствует модели Мотта–Шоттки [11], как правило, не выполняется. Сдвиг вакуумных уровней свидетельствует о формировании поверхностного электрического диполя. Поверхностный диполь влияет на величину барьера инжекции зарядов. Если отрицательный полюс поверхностного диполя направлен к органическому твердому телу, барьер инжекции дырок уменьшается по сравнению с величиной, соответствующей модели Мотта–Шоттки

$$\varphi_h = I_{org} - W_M - \Delta, \quad (1)$$

где φ_h — величина барьера инжекции дырок, I_{org} — потенциал ионизации органического твердого тела, W_M — работа выхода металла (полупроводника), Δ — сдвиг вакуумных уровней из-за образования поверхностного электрического диполя. При обратном направлении поверхностного диполя барьер инжекции дырок увеличивается.

Причины образования поверхностного диполя при адсорбции органических веществ и полимеров на различных металлах, приводящего к значительному сдвигу вакуумных уровней Δ (до 1 eV), обсуждаются в [10,12,13].

Целью настоящей работы являлось изучение электронной структуры межфазной границы наночастица–полимерная матрица полипарацисилилен–железо (свинец) нанокомпозитов. Для этого была измерена зависимость фототока нанокомпозита от длины волны и определена величина барьера инжекции дырок.

Образцы получались соконденсацией паров мономера (п-ксилилена) и паров металлов на охлаждаемую подложку (77 К) в вакуумных условиях. Пары мономера получались пиролизом парациклофана при температуре 600°C. Пары металла получались термическим (свинец) или электронно-лучевым (железо) испарением металлов. При разогреве соконденсата до комнатной температуры происходила полимеризация п-ксилилена и агрегация атомов металла. В результате формировалась полипарацисилиленовая пленка, содержащая наночастицы металла. Размер наночастиц металла определялся методом мало- и широкоугольного рентгеновского рассеяния. Диаметр наночастиц составил ~ 10 nm.

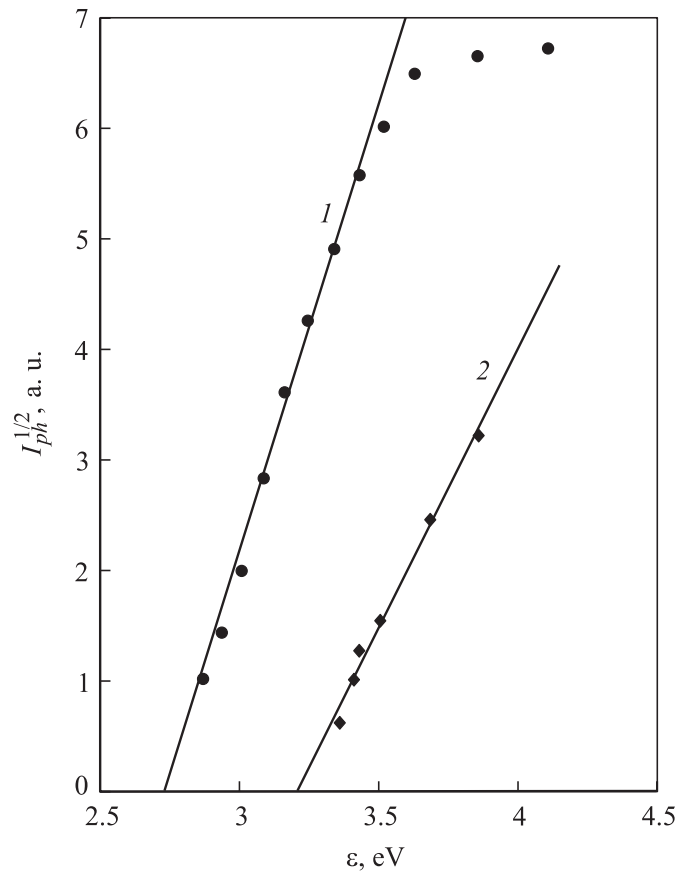


Рис. 1. Величина фототока нанокompозита в зависимости от энергии падающего света: 1 — свинец, 2 — железо. Величина барьера инжекции дырок определялась по формуле Фуллера.

Подробности получения и определения структурных характеристик нанокompозитов приведены в [14]. Методика измерения проводимости и фотопроводимости образцов описана в [15].

Зависимость фототока в относительных единицах от энергии фотонов возбуждающего света ($\lambda > 300$ nm) (рис. 1) подчиняется закону Фуллера [16] $J \sim (E - \varphi_h)^2$, где J — фототок, а E — энергия фотона.

Определенная величина барьера инжекции дырок из наночастиц железа составляет ~ 3.6 eV, а свинца — ~ 3.0 eV. При напуске кислорода величина барьера уменьшается до ~ 3.2 eV для железа и ~ 2.75 eV для свинца.

Величина барьера инжекции дырок для свинца хорошо согласуется с литературными данными [16]. Полагая порог ионизации полипараксилилена равным 6.9 eV [16], работу выхода железа — 4.3 eV, свинца — 4.3 eV [17], сдвиг вакуумных уровней Δ равен -1.0 eV для железа и -0.1 eV для свинца. Следуя [18], рассчитанная величина химического потенциала параксилилена равна -4.2 eV, что больше химического потенциала железа. В этом случае должен происходить частичный перенос электрона от полипараксилилена к железу, что согласуется с наблюдаемым направлением химического диполя. Для свинца такого согласия не наблюдается, однако величина сдвига вакуумных уровней невелика и находится в пределах ошибки (± 0.1 eV) определения порога инжекции дырок. Одной из причин формирования поверхностного диполя может быть химическое взаимодействие органического вещества с поверхностью металла (например, хемосорбция, образование химической связи) [10]. В нашем случае при взаимодействии полипараксилилена с поверхностью наночастиц железа возможно образование ареновых комплексов. На химическое взаимодействие параксилилена с поверхностью железа указывают также результаты работы [19]. Другой причиной могут являться поверхностные состояния полимера. Оценка величины плотности поверхностных состояний, сделанная из сдвига вакуумных уровней по методике, описанной в [20], составляет N_s $1.1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$. Уменьшение высоты барьера инжекции дырок при напуске кислорода может быть связано с акцепторными поверхностными состояниями. Величина дополнительных заряженных поверхностных состояний, связанных с адсорбцией кислорода на поверхности полимера, $N_s - \text{O}_2 \approx 9 \cdot 10^{12}$ состояний/ cm^2 . Эти величины согласуются с литературными данными для полипараксилилена [21], однако, по нашему мнению, основной причиной уменьшения высоты барьера инжекции дырок является увеличение работы выхода металлической наночастицы при адсорбции кислорода.

Используя литературные данные об электронной структуре полипараксилилена [16,22] и измеренные величины барьеров инжекции дырок для нанокомпозитов, можно построить электронную структуру межфазной границы наночастица–полимерная матрица (рис. 2).

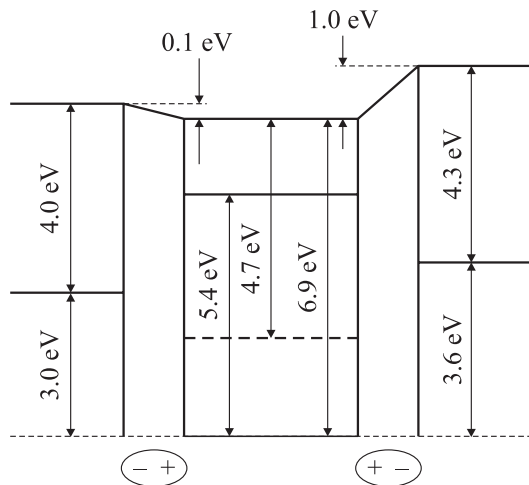


Рис. 2. Электронная структура железо (свинец)–полипараксилилен нанокompозитов.

Таким образом, показано, что на границе полипараксилиленовая матрица–наночастица железа в результате химического взаимодействия (образование ареновых комплексов) формируется диполь, приводящий к сдвигу вакуумных уровней. Наличие химического диполя на межфазной границе необходимо принимать во внимание при рассмотрении транспортных свойств полимерных нанокompозитов.

Работа поддержана грантом РФФИ № 01–03–32615.

Список литературы

- [1] *Forrest S.R.* // Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 1793–1896.
- [2] *Kergueris C., Bourgoin J.-P., Palacin S.* et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 12 505–12 513.
- [3] *Averin D.V., Likharev K.K.* // Mesoscopic Phenomena in Solids / Ed. by B.L. Altshulrs, P. A. Zee, R.A. Webb. Elsevier, Amsterdam, 1991. P. 173.
- [4] *Kastner M.A.* // Rev. Mod. Phys. 1992. V. 64. P. 849–858.

- [5] *Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report. Vision for Nanotechnology R and D in the Next Decade* / Ed. by M.C. Roco, R.S. Williams, P. Alivisatos. Kluwer Acad. Publ. Dordrecht, Boston, London, 2000.
- [6] *Greenham N.C., Peng X., Alivisatos A.P.* // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. P. 17628–17637.
- [7] *Winiarz J.C., Zhang L., Lal M.* et al. // *Chem. Phys.* 1999. V. 245. P. 417–428.
- [8] *Yu S.-H., Yoshimura M., Moreno J.M.C.* et al. // *Langmuir.* 2001. V. 17. P. 1700–1707.
- [9] *Григорьев Е.И., Воронцов П.С., Завьялов С.А., Чвалун С.Н.* // *Письма в ЖТФ.* 2002. Т. 28. В. 20. С. 15–21.
- [10] *Ishii H., Sugiyama K., Ito E., Seki K.* // *Adv. Mater.* 1999. V. 11. N 8. P. 605–625.
- [11] *Monch R.* // *Surf. Sci.* 1994. V. 299/300. P. 928–944.
- [12] *Hill I.G., Schwartz J., Kahn A.* // *Organic Electronics.* 2000. V. 1. P. 5–13.
- [13] *Greczynski G., Kugler T., Salanek W.R.* // *Current Appl. Phys.* 2001. V. 1. P. 98–106.
- [14] *Nikolaeva E.N., Ozerin S.A., Grigoriev E.I.* et al. // *Mater. Sci. and Eng. C.* 1999. V. 8–9. P. 217–223.
- [15] *Герасимов Г.Н., Григорьев А.Е., Григорьев Е.И.* // *Химическая физика.* 1998. Т. 17. № 6. С. 180–185.
- [16] *Takai Y., Kurachi A., Mizutani T.* et al. // *J. Phys. D.* 1982. V. 15. P. 917–924.
- [17] *Физические величины: Справочник* / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейликова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [18] *Crispin X., Geskin V., Crispin A.* et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 8131–8141.
- [19] *Vaeth K.M., Jensen K.F.* // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. P. 1305–1313.
- [20] *Mizutani T., Takai Y., Osawa T.* et al. // *J. Phys. D.* 1976. V. 9. P. 2253–2259.
- [21] *Takai Y., Ishii K., Mizutani T.* et al. // *J. Phys. D.* 1979. V. 12. P. 601–609.
- [22] *Takai Y., Kobayashi M., Mizutani T.* et al. // *J. Phys. D.* 1988. V. 21. P. 1151–1158.