

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  $\sim 3.2$  eV для железа и  $\sim 2.75$  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

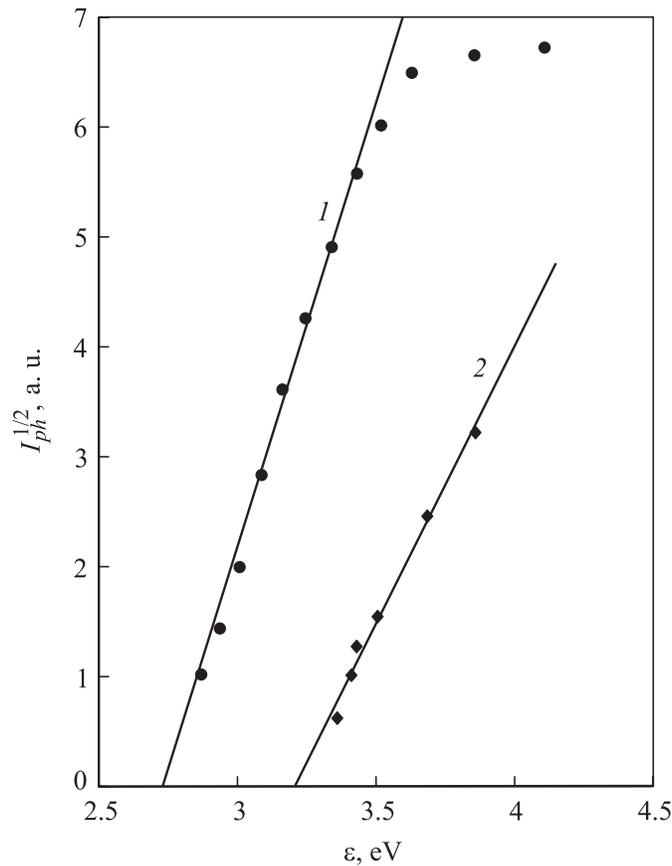
$$\varphi_h = I_{org} - W_M - \Delta, \quad (1)$$

где  $\varphi_h$  — величина барьера инжекции дырок,  $I_{org}$  — потенциал ионизации органического твердого тела,  $W_M$  — работа выхода металла (полупроводника),  $\Delta$  — 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  $\Delta$  (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  $\sim 10$  nm.



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

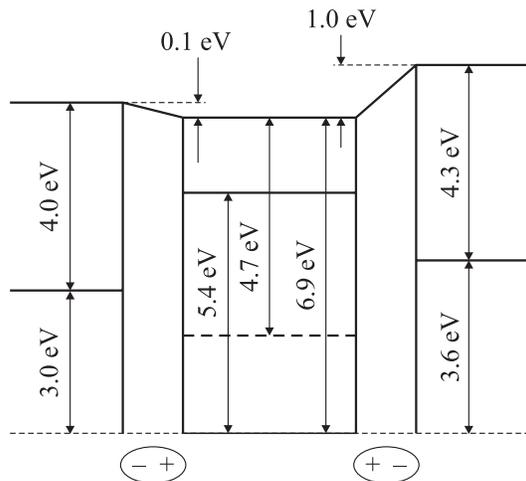
Подробности получения и определения структурных характеристик нанокompозитов приведены в [14]. Методика измерения проводимости и фотопроводимости образцов описана в [15].

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  $\sim 3.6$  eV, а свинца —  $\sim 3.0$  eV. При напуске кислорода величина барьера уменьшается до  $\sim 3.2$  eV для железа и  $\sim 2.75$  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  $\Delta$  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 ( $\pm 0.1$  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/ $\text{cm}^2$ . 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 наноконструктов, 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.