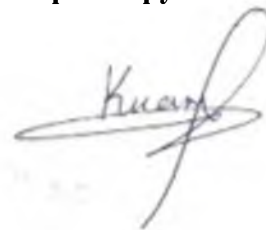


На правах рукописи



КИАН МОХАММАДАМИН ФАРАМАРЗ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТРАНСПОРТА
НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ДВУСЛОЙНЫХ ПЛЕНКАХ
ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Уфа – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы»

Научный

руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор,
Лачинов Алексей Николаевич

**Официальные
оппоненты:**

Иванов Анатолий Иванович, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный университет», профессор кафедры теоретической физики и волновых процессов

Галимов Дим Иршатович, кандидат физико-математических наук, Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук», заместитель директора по научной работе, старший научный сотрудник лаборатории химии высоких энергий и катализа

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа

Защита состоится «28» сентября 2023 года в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.479.04, на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимского университета науки и технологий» по адресу: 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12, email: ismagilovaas@yandex.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» и на сайте <https://uust.ru/>.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.ф.-м.н., доцент



Исмагилова Альбина Сабирьяновна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Транспорт носителей заряда в полимерных материалах во многом определяется химическим строением полимера, структурой материала и характером межмолекулярного взаимодействия. Так из полимерных молекул, обладающих сопряжением π -электронов формируют электропроводящие и полупроводниковые органические материалы. Несопряженные полимеры, как правило, являются хорошими изоляторами. Из-за слабого межмолекулярного взаимодействия в полимерных материалах в переносе зарядов большую роль играют межмолекулярные прыжки. Так как часто собственных носителей заряда в полимерном материале мало, то важное значение приобретают процессы инжекции носителей заряда из электродов. В связи с этим, при изучении электронного транспорта или конструировании органического полупроводникового прибора необходимо учитывать процессы, протекающие вблизи границ раздела типа металл/полимер или полупроводник/полимер и на возникающих на этих границах потенциальных барьерах. В последние годы бурно развиваются исследования нового типа электронных барьерных структур, которые формируются на границах раздела полимер/полимер. Это обусловлено несколькими причинами. Первая связана с необходимостью согласования энергетических параметров (энергий электронного сродства и/или энергии ионизации) функциональных слоев и работы выхода электрона из металла. Это приводит к тому, что между функциональными слоями и инжектирующим заряды электродом встраиваются дополнительные «буферные» органические слои с промежуточными значениями указанных параметров. Таким образом, дополнительно возникает необходимость учета электронных свойств контакта полимер/полимер. Очень сложная картина возникает, если такой «органический» контакт формируется на границе раздела двух несопряженных полимеров, то есть двух органических изоляторов. Ранее, в ряде работ было показано, что также, как и на границе двух полярных неорганических диэлектриков, например, перовскитов, вдоль такой границы может сформироваться особое двумерное электронное состояние, отличающееся аномально высокой относительно объема подвижностью носителей заряда и проводимостью. Несмотря на наличие убедительных доказательств о наличии такого состояния вдоль границы раздела несопряженных полимеров, ее влияние на транспорт носителей заряда и возможность управления этим транспортом с помощью влияния на подобное двумерное электронное состояние изучено недостаточно.

В связи с этим, **целью работы было:** исследование физико-химических особенностей переноса заряда в двуслойных полимерных пленках и влияния на него химического строения полимеров класса полиариленафталидов в зависимости от положения границ раздела полимер/полимер.

В ходе работы были решены следующие задачи:

1. Изучение влияния условий подготовки полимерной пленки на ее электрофизические свойства.
2. Исследование физико-химических особенностей формирования, границ раздела полимер/полимер.
3. Исследование влияния химической структуры полимеров на электронные свойства вдоль границы раздела полимер/полимер.
4. Исследование влияния положения границы раздела внутри полимерной пленки на электрофизические и оптические свойства материала.

Научная новизна. Установлено, что электронные свойства границы раздела полимер/полимер, характеризующиеся высокой проводимостью и подвижностью носителей заряда, зависят от таких параметров химической структуры полимера, как наличие боковых дипольных групп, поверхностной плотности этих групп и проекции дипольного момента на нормаль к поверхности пленки. Показано, что наличие границы раздела полимер/полимер влияет на проводимость полимерной пленки, увеличивая ее. Причем существует положение границы, при котором проводимость максимальна. Установлено, что граница раздела может

быть местом локализации фронта рекомбинации электрон-дырочных пар, что приводит к значительному возрастанию эффективности излучательной рекомбинации экситонов.

Защищаемые положения.

1. Прогрев полимерных пленок на воздухе при 150 °С приводит к повышенной проводимости по сравнению с пленками, сформованными в вакууме при той же температуре.

2. Электропроводность и подвижность носителей заряда вдоль границы раздела полимер/полимер зависят от химической структуры контактирующих полимеров. При этом определяющими параметрами являются наличие боковых фрагментов с дипольными группами, величина дипольного момента, поверхностная плотность дипольных групп и проекция дипольного момента на нормаль к поверхности.

3. Граница раздела полимер/полимер является местом локализации фронта рекомбинации экситонов, влияя на интенсивность излучательной рекомбинации носителей заряда и плотность тока, протекающего через полимерную пленку.

Теоретическая и практическая значимость работы. С теоретической точки зрения важным является результат подтверждающий, во-первых, факт существования квазидвумерного состояния электронного газа вдоль границы раздела полимер/полимер и во-вторых, доказывающий ключевую роль поверхностной поляризации полимерной пленки в области границы раздела. Полученные результаты позволяют выработать рекомендации по предварительной обработке полимерных пленок полидифениленфталида с точки зрения достижения большей или меньшей проводимости. Представленные результаты исследования проводимости вдоль границ раздела полимер/полимер позволяют обосновать рекомендации по разработке принципиально нового способа создания электропроводящих органических материалов путем генерации в их объеме двумерных границ раздела.

Методология и методы исследования. В работе применялись теоретические и экспериментальные методы исследования. Морфология полимерных пленок и границ раздела были исследованы методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). В качестве методов исследования были использованы инъекционные методы с привлечением вольтамперных (ВАХ), вольт-яркостных характеристик (ВЯХ). Все измерения производились с применением автоматизированных измерительных установок.

Достоверность полученных результатов. Достоверность полученных результатов была обеспечена использованием высокотехнологичного оборудования на всех этапах исследований. Результаты по морфологическим характеристикам подтверждаются многократным исследованием на различных микроскопах: ФемтоСкан ЦПТ, Некст НТ-МДТ, СММ-2000-15Е. Результаты работы многократно обсуждались на конференциях различного уровня, на которых подтверждено, что они не противоречат известным экспериментальным и теоретическим представлениям.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на международных и российских конференциях, в частности, «National Graduate Research Polymer Conference» Virginia Tech 2021 г.; Комплексный анализ, математическая физика и нелинейные уравнения оз. Банное, 2020 г.; VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль 2020 г.; Фундаментальная математика и её приложения в естествознании, спутник международной научной конференции «Уфимская осенняя математическая школа», Уфа 2019, 2020, 2021 гг.; Двадцать шестая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных, Уфа 2020 г.; Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах, VI Межрегиональной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 150-летию со дня рождения В.И. Ленина, Уфа, 2020 г.; «Электронные, спиновые и квантовые процессы в молекулярных и кристаллических системах», Уфа 2019 г.; I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимерь», Москва 2019 г. и др.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 1 статья в рецензируемом научном журнале, рекомендованных ВАК, 3 статьи в журналах, индексируемых в Web of

science и Scopus и 11 тезисов докладов в сборниках Всероссийских и Международных конференций.

Личный вклад автора. Автор принимал активное участие в обсуждении постановок задач, самостоятельно разработал структуры экспериментальных многослойных образцов и подготовил образцы для проведения исследований, лично выполнил основные эксперименты и расчеты, участвовал в подготовке и публикации статей.

Объем и структура работы. Диссертация содержит введение, 3 главы, основные выводы и список цитируемой литературы, включающий 129 источников, изложена на 122 страницах, включает 64 рисунка и 5 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен обзор научной литературы, в котором рассмотрены механизмы электропроводности в сопряженных и несопряженных полимерах, влияние состава окружающей атмосферы, в частности, кислорода на электрофизические свойства полимеров, особенности переноса зарядов и квантово-химическое исследование электронной структуры вдоль границы раздела двух органических диэлектриков.

Во второй главе приведены описания выбранных для исследований объектов исследований - полимеров, способы изготовления многослойных субмикронной толщины экспериментальных образцов, методики контроля образцов, проведения измерений и анализ ошибок измерений.

В параграфе 2.1 описан основной объект исследования – полидифениленфталид (ПДФ) (рис. 1 а) и физико-химические и электрофизические характеристики материала на его основе. Также представлена систематика электронных эффектов, наблюдающихся в ПДФ и других полимерах с несопряженной системой π - электронов.

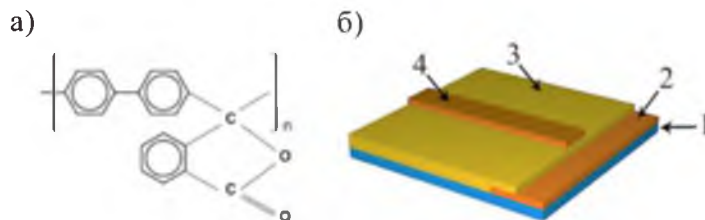


Рисунок 1 – а) Структурная формула полидифениленфталид, б) Схематичное изображение экспериментального образца: 1 – стеклянная подложка; 2 – нижний металлический электрод (Cu); 3 – полимерная пленка полидифениленфталид ($\sim 40 \text{ nm} < d < 700 \text{ nm}$); 4 – верхний металлический электрод (Cu).

В разделе 2.2 описаны методы изготовления экспериментальных образцов.

В параграфе 2.2.1. описаны методы изготовления образцов со структурой типа метал/полимер/метал (Рис.1б). В частности, способы очистки, термоосаждения в вакууме пленочных металлических электродов, нанесения полимерной пленки из раствора в циклогексаноне, двух этапная сушка на воздухе при комнатной температуре и при $150 \text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме.

Параграф 2.2.2. содержит информацию об изготовлении многослойных образцов, содержащих границы раздела полимер/полимер. В этом случае на подложку методом центрифугирования наносился первый слой полимера, на котором формировалась структура из двух металлических электродов. Второй слой полимера наносился поверх полученной конфигурации из полимерной пленки с системой электродов. Подразумевается, что исследуемая граница раздела полимер/полимер формируется в промежутке между электродами.

Раздел 2.3. содержит подробную информацию о процессе центрифугирования полимерных пленок из растворов полимера. В частности, в параграфе 2.3.1. описаны

ключевые этапы нанесения покрытия центрифугированием. В 2.3.2. – возможности моделирования процесса нанесения пленок методом центрифугирования.

В параграфе 2.4. описаны способы измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ), использованные в диссертации в качестве основного метода контроля и изучения электрофизических свойств тонких пленок полимеров и границ раздела. Представлена блок-схема экспериментального измерительного стенда (рис. 2).

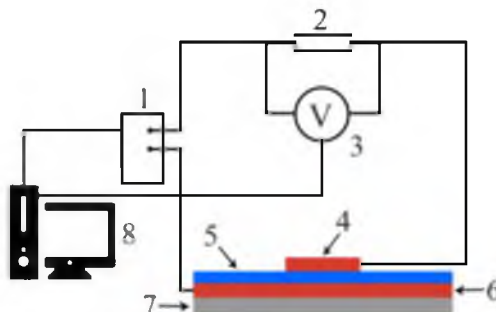


Рисунок 2 – Схема для измерения вольт-амперных характеристик: 1 – источник напряжения (GW INSTRON – PSM 6003); 2 – эталонное сопротивление (100 кОм); 3 – вольтметр (Agilent 34401A); 4 – верхний металлический электрод; 5 – полимерная пленка; 6 – нижний металлический электрод; 7 – стеклянная подложка; 8 – компьютер.

В параграфе 2.5 рассмотрены методы теоретической оценки параметров носителей заряда и высоты потенциального барьера на контакте металл/полимер. Оценки проводились на основе представлений модели инжекционных токов, ограниченных объемным зарядом. Использование этой модели позволило получить информацию о концентрации собственных носителей заряда, минимальной подвижности носителей заряда, информацию о локализованных состояниях в запрещенной зоне. Высота потенциальных барьеров на границах раздела металл/полимер оценивалась путем анализа экспериментально измеренных ВАХ на основе теории Шоттки.

В параграфе 2.6 описывается метод измерения электролюминесценции. Экспериментальный образец представлял собой структуру ИТО/полимер/Al. ИТО это смесь окислов индия и олова нанесенные на поверхность стекла-подложки. Этот прозрачный электропроводящий материал принято использовать для инжекции дырок. Алюминиевый электрод был использован в качестве инжектора электронов. Высокочувствительный фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) PCU-100 применялся для регистрации излучения и был установлен на расстоянии 20 мм от образца. Схема измерения в работе приведена.

В параграфе 2.7 кратко рассмотрен метод атомно-силовой микроскопии примененный в работе для оценки морфологии, качества и толщины полимерных пленок. Также приведены основные результаты использования АСМ-методов для анализа поверхности пленок ПДФ, измерения толщин пленок и их объемной надмолекулярной структуры.

В параграфе 2.8 представлен анализ ошибок для прямых и косвенных измерений.

В третьей главе рассмотрены основные результаты исследования физико-химических особенностей транспорта носителей заряда в двухслойных полимерных пленках

В параграфе 3.1 обсуждаются результаты экспериментальных исследований электрофизических свойств пленок ПДФ в зависимости от условий их изготовления. В последние годы в мировой литературе активно обсуждается вопрос о роли атмосферного молекулярного кислорода в транспорте носителей заряда в сопряженных органических системах. До сих пор этот вопрос применительно к ПДФ не поднимался, так как он считается хемо и термостойким полимером. Тем не менее влияние условий подготовки полимерных пленок на их электрофизические свойства очень важны с точки зрения понимания

молекулярных физико-химических механизмов переноса носителей заряда, и с точки зрения возможных применений несопряженных полимеров класса полиариленфталидов в электронных устройствах. Уникальные электронные свойства таких полимеров наблюдаются в тонких пленках, толщина которых меньше некоторой критической. Как правило, эта толщина составляет менее 1 мкм. Изготовление пленок производится различными методами, но их все объединяют стадии растворения полимера в органическом растворителе, полив пленки (метод центрифугирования, Лэнгмюра-Блоджетт, на твердой поверхности и т.п.) и удаление остатков растворителя методами сушки при повышенной температуре. Если процесс формования пленок происходит в условиях открытой атмосферы, то неизбежно происходит взаимодействие органического соединения с кислородом. Исходя из высокой химической стабильности несопряженных полимеров класса полиариленфталидов неявно предполагалось, что такое взаимодействие на стадии формования пленки может быть несущественным.

Однако ряд исследований показал, что кислород окружающей атмосферы может влиять на электрофизические свойства тонких пленок полиариленфталидов. Образцы, которые использовались в работе, представляли собой многослойную структуру типа металл/полимер/металл, изготовленную на поверхности стеклянной пластины (Рис. 1 б).

На рисунке 3 представлены типичные ВАХ экспериментальных структур. Анализ вольт-амперных характеристик показал, что проводимость пленок ПДФ высушенных на воздухе и в вакууме существенно отличается. При сушке на воздухе проводимость структуры Cu/полимер/Cu почти в 10 раз выше по сравнению с проводимостью образцов, высушенных в вакууме. Кроме того, асимметрия ВАХ наблюдаемая для образцов, полученных на воздухе, практически отсутствует у структур, отожженных в вакууме.

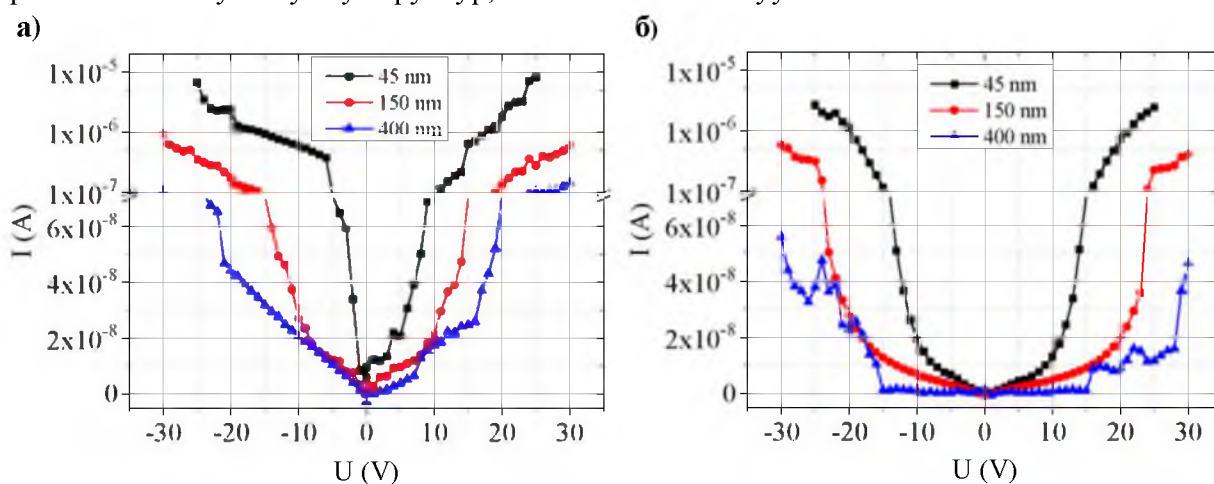


Рисунок 3 – Типичные ВАХ плёнок ПДФ, а – сушка на воздухе и б – в вакууме. На вставках представлены толщины пленок.

Представленные на рис.3 ВАХ свидетельствуют о сильной зависимости проводимости от толщины пленок. Кроме того, все ВАХ существенно нелинейны. Последний результат может означать, что в структуре металл/полимер/металл реализуется инжекционный механизм. Для этого механизма характерна толщинная зависимость тока вида $I \sim L^{-3}$, где L это толщина полимерной пленки. Проведенный анализ показал, что зависимость $I = f(L^{-3})$ хорошо аппроксимируется линейной функцией. Разность потенциалов, при которой производился анализ, соответствовала нелинейной области ВАХ. Анализ полученных ВАХ в соответствии с инжекционной теорией позволил оценить подвижности и концентрации носителей заряда по формулам:

равновесная концентрация носителей заряда n_0 :

$$n_0 = \varepsilon \varepsilon_0 U_{\text{п}} / e L^2 \quad (1)$$

и подвижности носителей заряда μ :

$$\mu = J L^3 / \varepsilon \varepsilon_0 U_{\text{п}}^2 \quad (2)$$

где e – заряд электрона, U_n – напряжение на электродах, соответствующее переходу на ВАХ от линейного к сверхлинейному поведению, L – толщина полимерной пленки, J – плотность тока, ϵ – диэлектрическая проницаемость полимерной пленки, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная вакуума.

На рисунке 4 представлены результаты оценок параметров носителей заряда, проведенные по формулам (1,2).

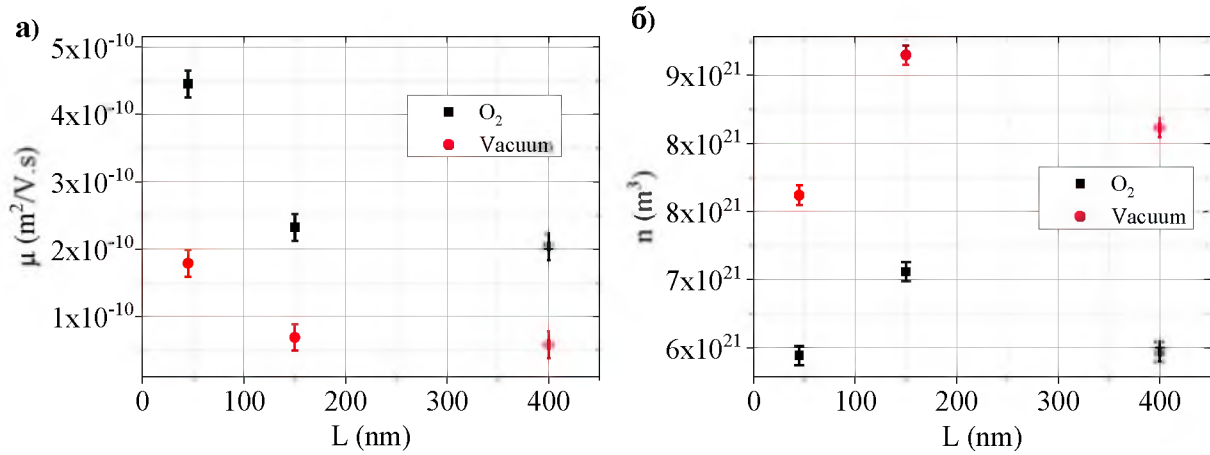


Рисунок 4 – Изменение подвижности (а) и концентрации носителей заряда (б) в структуре Cu/ПДФ/Cu при изменении толщины полимерных пленок, подвергнутых сушке на воздухе (черная линия) и в вакууме (красная линия)

Установлено, что концентрация носителей заряда слабо зависит от условий подготовки полимерной пленки (рис. 4. (б)), в то время как подвижность выше почти на порядок при отжиге на воздухе (рис. 4. (а)).

На рисунке 5 представлены зависимости высот потенциальных барьеров образцов ϕ_{B_0} от толщины полимерной пленки отожженных на воздухе и в вакууме, полученные в соответствии с уравнением

$$\phi_{B_0} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{AA^*T^2}{I_S} \right) \quad (3)$$

Хорошо видно, что с увеличением толщины пленки потенциальный барьер увеличивается. При этом высота потенциального барьера у образцов, высушенных в вакууме выше, чем у полученных в условиях открытой атмосферы. Разная высота потенциальных барьеров при разных направлениях тока для образцов, высушенных на воздухе, подтверждает высказанное выше предположение о возможном влиянии частичного окисления медного электрода и возникающей вследствие этого асимметрии в форме вольт-амперных характеристик.

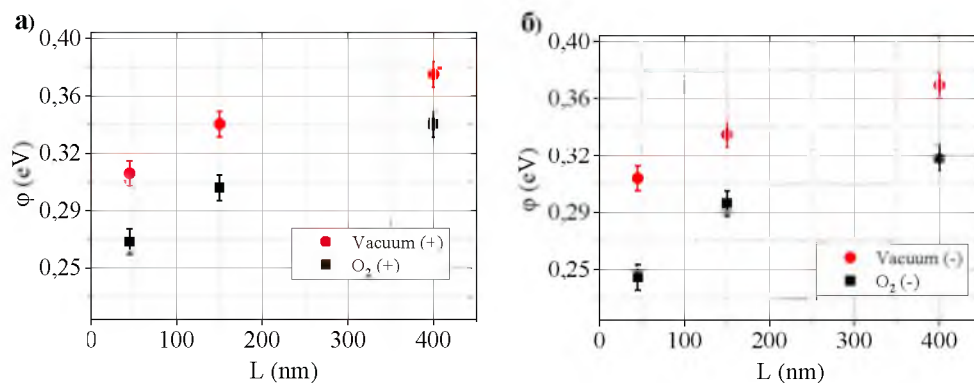


Рисунок 5 – Зависимость высоты потенциального барьера образцов от толщины полимерной пленки отожжённые на воздухе и в вакууме; а) при прямом напряжении и б) при обратном напряжении

В связи с обнаруженным влиянием кислорода воздуха на проводимость полимерных пленок, важно было выяснить влияние этого аспекта на известные электронные свойства тонких полимерных пленок, в частности, на эффект электронного переключения. В связи с этим, были проведены исследования особенностей эффекта электронного переключения образцов, подготовленных описанными выше двумя способами. Установлено, что в зависимости от способа подготовки образцов зависят пороговые характеристики электронного переключения.

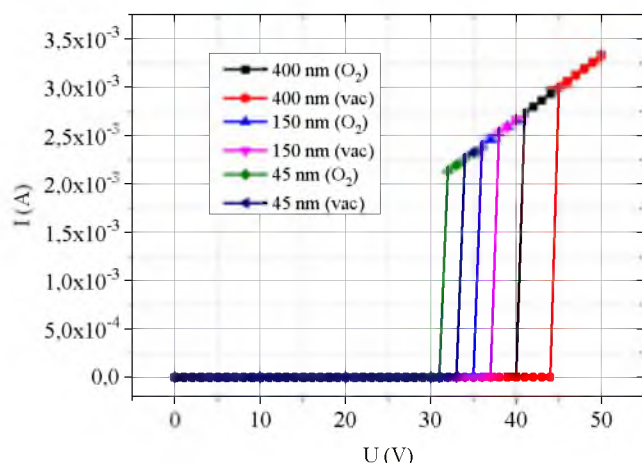


Рисунок 6 – Вольт-амперные характеристики полимерных пленок разной толщины (толщины указаны на вставке) в зависимости от способа подготовки пленок (отжиг на воздухе или в вакууме)

На рисунке 6 представлены нелинейные вольт-амперные характеристики с характерными для электронного переключения участками отрицательного дифференциального сопротивления, которые на рисунке 5 выглядят, как вертикальные участки. Необходимо отметить, что по мере уменьшения толщины полимерных пленок пороговое напряжение переключения уменьшается. При этом всегда у пленок, подвергнутых отжигу на воздухе пороговое напряжение ниже, чем у пленок, отожженных в вакууме. Таким образом установлено влияние условий подготовки образцов на их конечные электронные свойства.

В параграфе 3.2. представлены результаты исследований влияния поглощенного из атмосферы кислорода на оптические свойства пленок ПДФ.

Изучение особенностей оптических спектры поглощения в ультрафиолетовом диапазоне (УФ-спектры) может позволить выявить закономерности изменения электронных переходов с верхней занятой молекулярной орбитали на нижнюю вакантную. В то время, как анализ измерений в инфракрасном диапазоне (ИК) может позволить выявить специфику взаимодействия кислорода с молекулярными группами. В связи с этим, были проведены измерения УФ- и ИК-спектров поглощения тонких полимерных пленок в зависимости от условий их приготовления. На рисунке 6 представлены УФ-спектры поглощения пленок полидифенилфталата измеренные в диапазоне 180-600 нм.

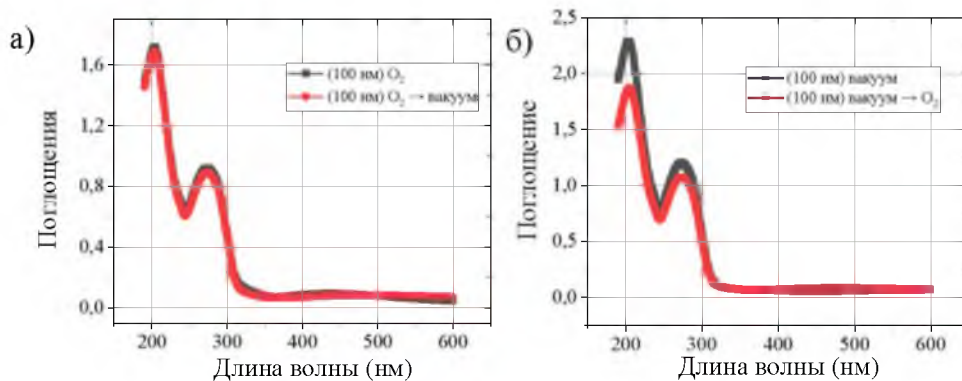


Рисунок 7 – а) УФ спектр свободной пленки ПДФ с толщиной 100 нм с сушкой сначала при атмосфере, затем в вакуумном термощкафу, б) УФ-спектр свободной пленки ПДФ с толщиной 100 нм с сушкой сначала в вакууме, затем при атмосфере

Длинноволновая полоса с силой осциллятора $f \sim 0.1$ отвечает переходу НОМО \rightarrow LUMO. Коротковолновая с максимальной силой осциллятора ($f \sim 0.8$) обусловлена переходом электронов между верхней занятой молекулярной орбиталью (МО) и третьей вакантной МО, НОМО \rightarrow LUMO-3. Приведенное соотношение полос УФ-поглощения хорошо согласуется с полученными ранее в работе [1] результатами квантово-химического моделирования молекулы ПДФ и ее спектра плотности электронных состояний. В частности, было установлено, что верхняя занятая МО локализована на скелетной ароматической бифенильной части молекулы (в терминах зонной модели – потолок валентной зоны). Нижняя вакантная орбиталь локализована на боковом фталидном фрагменте (в терминах зонной модели – дно зоны проводимости). В связи с этим, первая длинноволновая полоса поглощения обусловлена непрямым переходом с молекулярной орбитали расположенной на скелетной части молекулы на молекулярную орбиталь бокового фталидного фрагмента. Потому интенсивность этого перехода мала. Взаимодействие полимерной пленки с атмосферным кислородом приводит к уменьшению поглощения в УФ-области спектра как для длинноволнового, так и для коротковолнового пика поглощения.

В работе [2] был проведен численный эксперимент по моделированию влияния взаимодействия мономерного звена ПДФ с кислородом. Визуализация нижней вакантной молекулярной орбитали нейтральной молекулы и анализ спиновой плотности анион-радикала дифенилфталида показала, что захват электрона имеет максимальную вероятность вблизи фталидной группировки. Анализ спиновой плотности при проведении геометрической оптимизации такого комплекса позволяет утверждать, что спиновая плотность кислорода увеличивается, а спиновая плотность фталидного фрагмента уменьшается. То есть молекулярный кислород перетягивает электрон с фталидного фрагмента на себя. Таким образом, кислород захватывает избыточный электрон с фталидного фрагмента анион-радикала дифениленфталида.

На рисунке 7 представлены ИК-спектры пленок ПДФ, в области $1500-2000 \text{ см}^{-1}$. Пик поглощения при 1780 см^{-1} соответствует колебаниям C=O группы фталидного фрагмента. Установлено, что вид спектра остается неизменным, если последовательность обработки полимерных пленок была такой: сначала выдержка при 150°C на воздухе в течении 30 минут, а затем в вакууме при тех же условиях. Если последовательность обработки полимерных пленок менялась, то есть сначала выдержка в вакууме, а затем на воздухе, то изменялась интенсивность полос поглощения рис. 7.б. После выдержки на воздухе интенсивность полос уменьшалась. Причем это наблюдалось для пленок всех толщин.

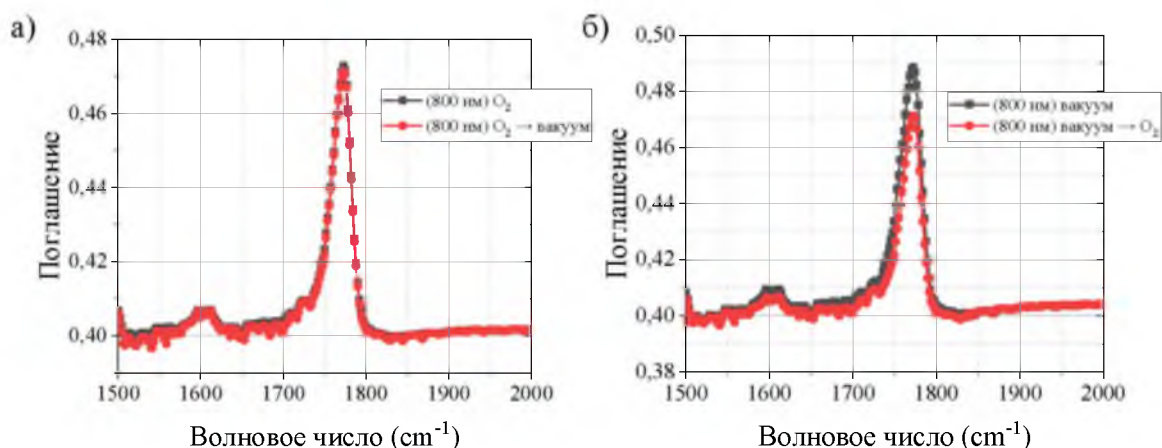


Рисунок 8 – а) ИК спектры свободной пленки ПДФ с толщиной 800 нм с сушкой сначала при атмосфере, затем в вакуумном термощкафу, б) ИК спектры свободной пленки ПДФ с толщиной 800 нм с сушкой сначала в вакууме, затем при атмосфере

В работе [3] подобное уменьшение интенсивности полосы поглощения при 1780 см^{-1} после нагрева пленки в атмосфере кислорода связывалось с взаимодействием последнего с триарилметильными радикалами, образующимися при разрыве лактонного цикла, и сдвиге

равновесия в сторону открытой формы. Взаимодействие кислорода с триарилметильным радикалом может быть связано с его резонансной стабилизацией. Такая картина характерна для окисления полимеров в диффузионном режиме. В этой работе подчеркивалось, что именно взаимодействие кислорода с фталидным фрагментом через карбонильную группу является важным фактором последующего термостимулированного химического преобразования соединения.

Полученные данные показывают, что отжиг образцов в атмосфере приводит к улучшению проводимости пленок полидифениленфталида. Таким образом было установлено, что сушка полимерной пленки на воздухе при температуре 150 °С приводит к повышенной проводимости по сравнению с пленками, высушенными в условиях вакуума. При этом разные условия подготовки образца отражаются на параметрах электронного переключения. Установлено, что вероятнее всего кислород из атмосферы взаимодействует с карбонильной группой фталидного фрагмента, увеличивая поляризацию бокового фталидного фрагмента, что изменяет условия sp^2 - sp^3 гибридизации четвертичного углерода в скелетной цепи полимера.

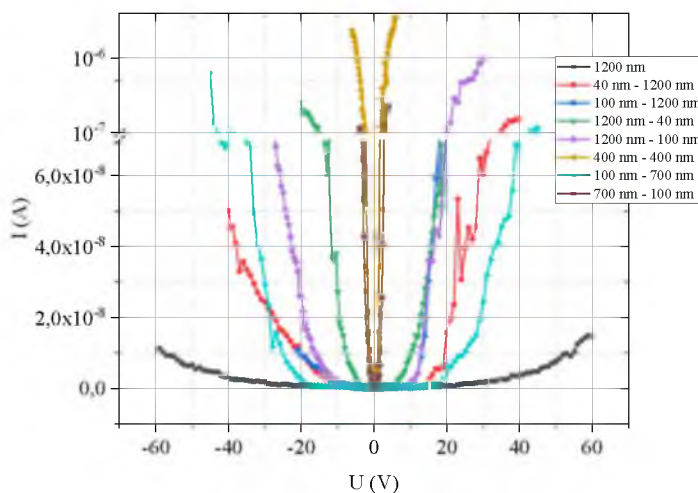


Рисунок 9 – Типичные вольт-амперные характеристики структур ИТО/ПДФ/ПДФ/Си с различным положением границы раздела ПДФ/ПДФ. На вставке представлены обозначения кривых ВАХ с указанием толщин формирующих полимерную структуру слоев. Черным цветом представлена ВАХ для однослойной структуры.

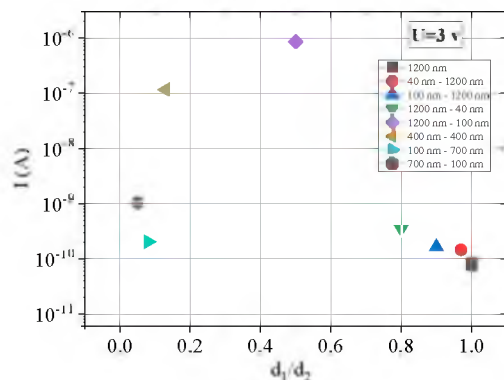


Рисунок 10 – Зависимость величины тока, протекающего через структуру ИТО/ПДФ/ПДФ/Си от положения границы раздела полимер/полимер относительно медного электрода.

В параграфе 3.3. были выполнены эксперименты, позволившие оценить закономерности изменения электронных свойств полимерной пленочной структуры, содержащей границу раздела ПДФ/ПДФ, при изменении положения границы раздела внутри пленки относительно инжектирующих электроны и дырки электродов. На рисунке 8 представлено семейство вольт-амперных характеристик, измеренных в структуре ИТО/ПДФ/ПДФ/Си. В этой структуре ИТО, будучи прозрачным полупроводником р-типа, играет роль инжектора дырок. Медный электрод играет роль инжектора электронов. Представленные результаты показывают, что наличие границы раздела полимер/полимер приводит к резкому увеличению тока, протекающего через многослойную структуру. При этом наблюдается максимум тока, возникающий при определенном положении границы раздела (рис. 9). Таким образом величина напряжения U_p , характеризующая переход от линейного к сверхлинейному режиму и представляющее собой кроссовер двух линейных аппроксимаций на логарифмической вольт-амперной характеристике является важным физическим параметром.

В таблице 1. представлены значения $U_{п}$ для ВАХ образцов с разным положением границы раздела внутри полимерной пленки. Видно, что этот параметр сильно изменяется по мере передвижения границы раздела внутри полимерной пленки. Максимальные значения наблюдаются, когда граница раздела располагается ближе к одному из электродов. Минимальное наблюдается при смещении границы раздела в область середины пленки.

d_1/d_2	$U_{п+}$ (в)	$U_{п-}$ (В)
0,05	6	3,5
0,08	7,5	5
0,13	1,5	1,4
0,5	1	0,8
0,8	12	16
0,9	11	12
0,97	10	6
1	14	17

Таблица 1. Зависимость порогового напряжения от положения границы раздела полимер/полимер при прямом и обратном напряжении.

Результаты оценки подвижностей носителей заряда, проведенные в рамках инжекционной модели представлены на рисунке 10 а. Наблюдается максимум подвижности носителей заряда при определенном положении границы раздела внутри пленки.

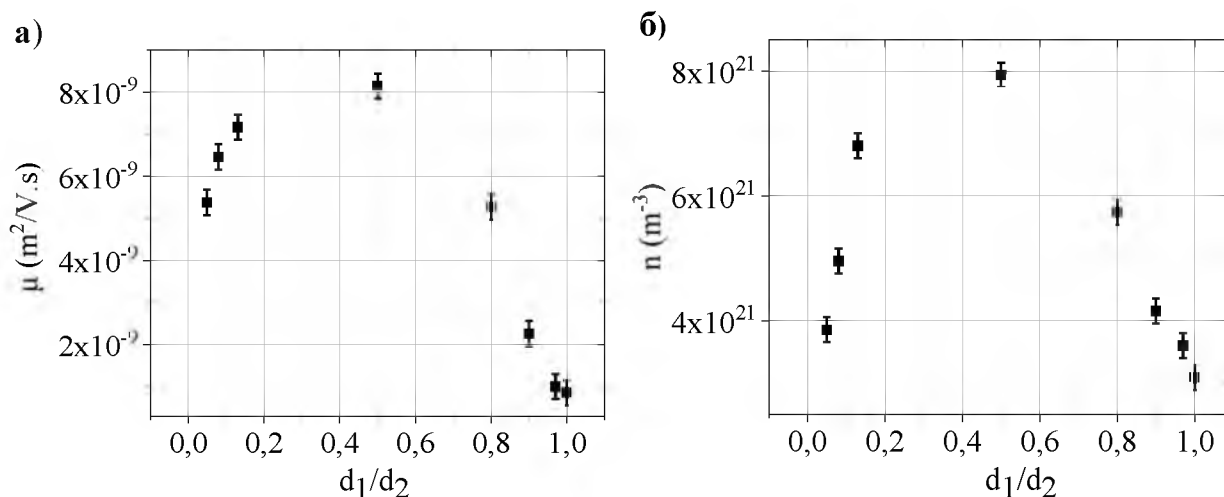


Рисунок 10 – Зависимость подвижности (а) и концентрации носителей заряда (б) от положения границы раздела полимер/полимер между электродами.

На рисунке 10 б. представлена характерная зависимость концентрации носителей заряда от положения границы раздела. Так же как для подвижностей носителей заряда максимум концентрации наблюдается при определенном положении границы раздела внутри полимерной пленки.

На рисунке 11 представлены высоты потенциального барьера в структуре ИТО/полимер/полимер/Си при изменении положения границы раздела внутри полимерной пленки. Ожидается, что минимальное значение барьера наблюдается в области максимума тока на вольт-амперных характеристиках. Интересно, что относительное изменение высоты потенциального барьера составило около 0.1 эВ. Эта величина коррелирует с результатами оценок высоты потенциального барьера на границе раздела полимер/полимер.

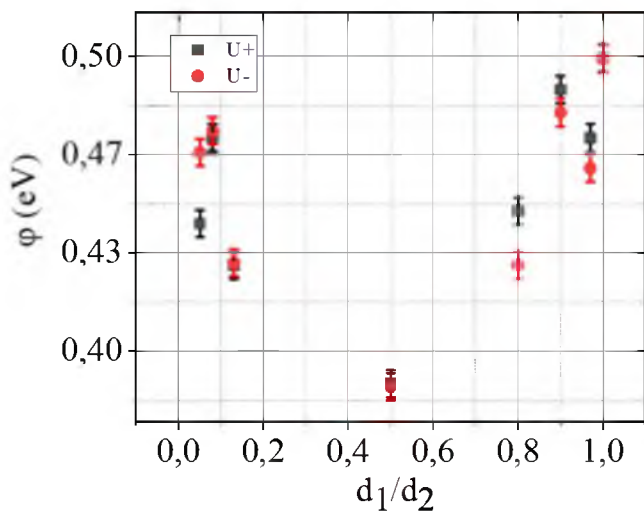


Рисунок 11 – Зависимость высоты потенциального барьера образцов от от положения границы раздела полимер/полимер.

При изготовлении полимерных слоев из одного и того же полимера нельзя исключить процесса взаимного подрастворения слоев при их изготовлении из одного и того же раствора с одним и тем же растворителем. В связи с этим были проведены контрольные измерения с использованием двух разных полимеров ПДФ и полиметилметакрилата (ПММА). С целью уменьшения вероятности взаимного растворения слоев при нанесении полимеров друг на друга в качестве растворителя для ПММА был использован толуол, в котором ПДФ не растворяется. На рисунке 12 представлены экспериментальные результаты исследования влияния положения границы раздела между полимерными пленками внутри гетероструктуры ИТО/ПДФ-ПММА/Cu на величину протекающего тока.

На рисунке 13 представлены результаты оценок подвижностей носителей заряда. Как и следовало ожидать максимальная проводимость гетероструктуры обусловлена максимальной подвижностью носителей заряда. Что, по-видимому, можно объяснить увеличением эффективности рекомбинации экситонов на границе раздела полимер-полимер.

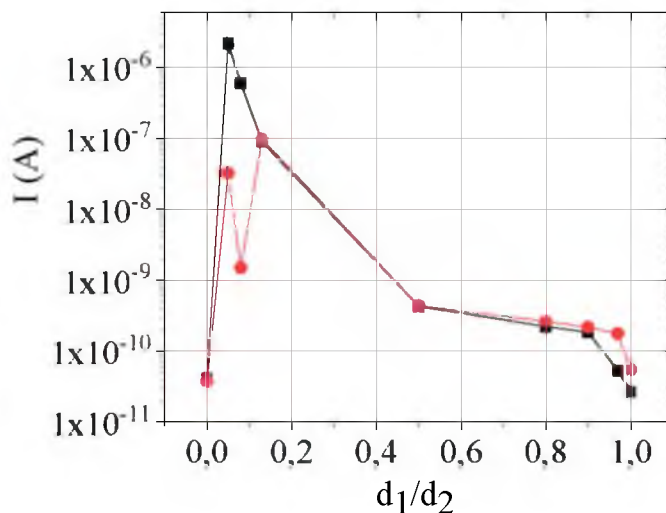


Рисунок 12 – Зависимость тока, протекающего в гетероструктуре ИТО/ПДФ-ПММА/Cu при разном положении границы раздела ПДФ-ПММА относительно электродов гетероструктуры. На вставке указаны обозначения кривых для двух направлений токов. Ток фиксировался для разности потенциалов 1 В.

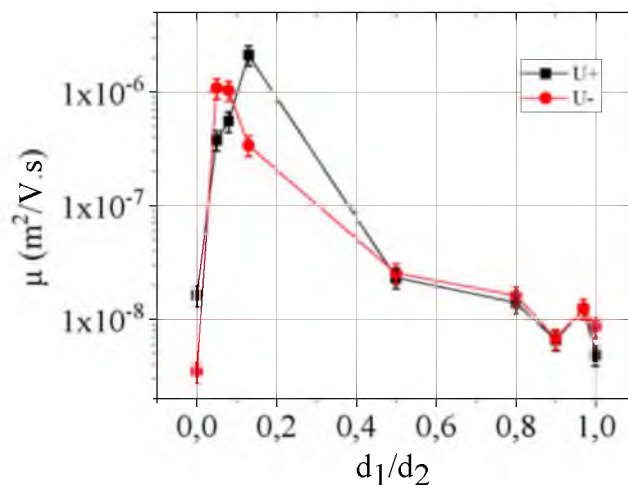


Рисунок 13 – Зависимость подвижностей носителей заряда в гетероструктуре ИТО/ПДФ-ПММА/Cu при разном положении границы раздела ПДФ-ПММА относительно электродов гетероструктуры. На вставке указаны обозначения кривых для двух направлений токов.

Известно, что есть два пути выделения энергии при рекомбинации экситонов. Это выделение тепловой энергии и излучение фотонов. Последний процесс в случае инициированном протеканием тока называют электролюминесценцией (ЭЛ). В связи с этим, далее в этом разделе представлены результаты исследования влияния границы раздела полимер/полимер в структуре ИТО/ПДФ-ПДФ/Al на интенсивность электролюминесценции. Алюминий в этом случае выбран по аналогии с большим количеством работ, в которых изучалась ЭЛ на других полимерах. На рисунке 14 представлены результаты измерения зависимости интенсивности излучения ЭЛ в зависимости от положения границы раздела внутри полимерной пленки. Обращает на себя внимание совпадение по внешнему признаку зависимостей, представленных для электролюминесценции и переноса носителей заряда. В том случае также максимум эффективности процесса смещен к ИТО.

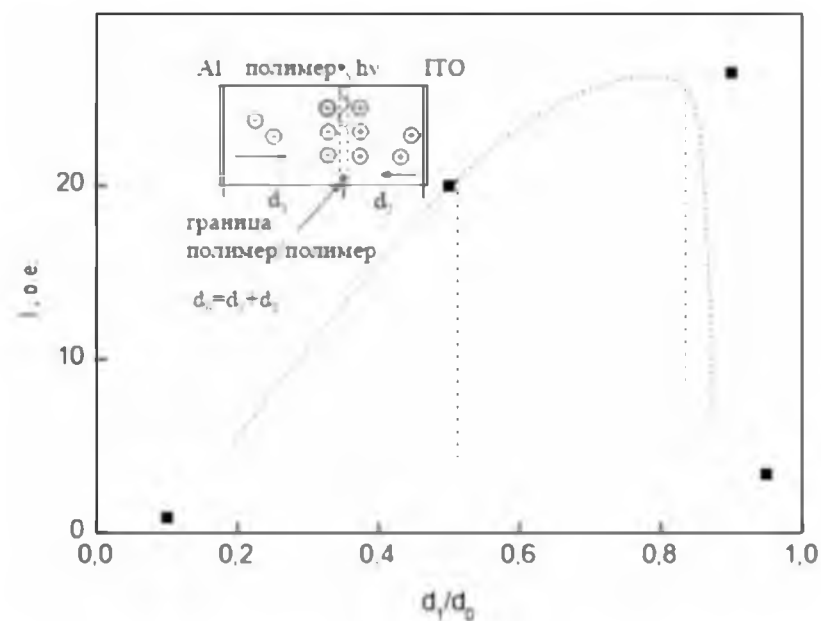


Рисунок 14 – Зависимость интенсивности ЭЛ от положения границы раздела полимер/полимер: 0-Al, 0.1-ИТО-ПДФ (~400 nm) + ПДФ (~40 nm)-Al, 0.5-ИТО-ПДФ (~200 nm)+ПДФ (~200 nm)-Al, 0.9- ИТО-ПДФ (~40 nm) +ПДФ (~400 nm)-Al, 0.95-ИТО-ПДФ (~20 nm) +ПДФ (~400 nm) –Al, 1-ИТО. На вставке показано схематичное изображение механизма излучательной рекомбинации на границе раздела двух полимеров (штриховыми линиями обозначена граница раздела полимер/полимер).

В параграфе 3.4. рассмотрены вопросы строения полимерных молекул на электронные свойства двумерной области вдоль границы раздела.

Величина поля поверхностной поляризации определяется соотношением (4):

$$\Delta = 4\pi/\varepsilon P_0 \cos(\varphi), \quad (4)$$

где n – поверхностная концентрация диполей, P_0 – дипольный момент, φ – угол направления дипольного момента относительно поверхности, ε – диэлектрическая проницаемость полимера. Если допустить, что параметр Δ влияет на формирование вдоль границы раздела двух полимерных диэлектриков двумерной области с высокой проводимостью и подвижностью носителей заряда, то этим параметром можно управлять несколькими способами. Например, путем изменения поверхностной плотности дипольного момента.

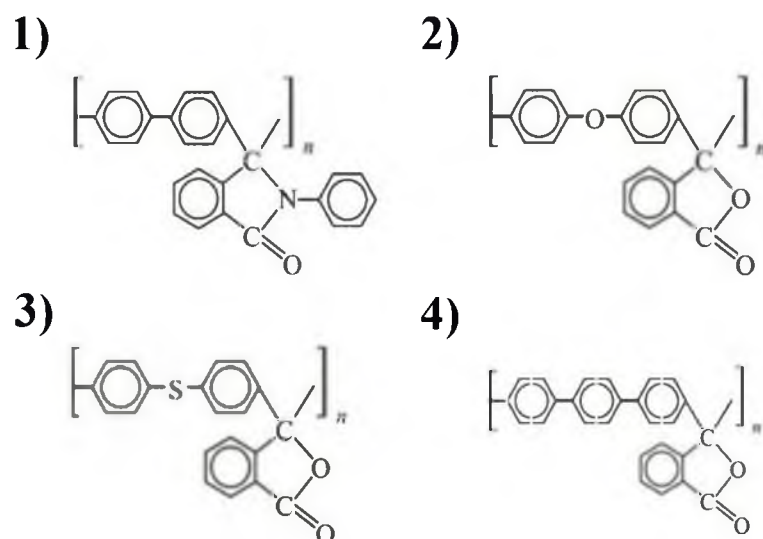


Рисунок 15 – Структурные формулы исследованных полимеров 1) поли N-фенилдифениленфталимид; 2) полидифениленоксидфталид; 3) полидифениленсульфидфталид; 4) политерфениленфталид.

Для того чтобы выявить функциональные особенности полимера, приводящие к необычному межграничному явлению, необходимо провести сравнительное исследование, в котором были бы задействованы полимеры одного класса полиариленфталидов (ПАФ), но разного химического строения (рис. 15). Полимеры были выбраны из следующих соображений. Необходимо, чтобы в строении этих полимеров были отличия как в скелетной части молекулы, так и в строении бокового фрагмента. Это было важно, так как позволяло варьировать практически все параметры, входящие в формулу (4).

В таблице 2 приведены различные параметры мономерных звеньев ПАФ, полученные методами квантовой химии. В частности, дипольного момента бокового фрагмента, угла наклона дипольного момента относительно скелетной части молекулы и плотность боковых групп на единицу длины полимерной молекулы.

Таблица. 2. Основные энергетические параметры полимеров класса ПАФ, полученные методами квантово-химических расчетов B3LYP в базисе 6-31G(d)

№	D, D	$E_{HOMO}-E_{LUMO}$, eV	E_{Ion} , eV	χ , eV
1	5.60	4.72	6.43	1.71
2	4.37	4.58	6.15	1.57
3	4.45	4.42	6.14	1.72
4	5.65	4.49	6.22	1.73

На рисунке 16 представлены типичные ВАХ, измеренные вдоль переходной области полимер/полимер при разных температурах в интервале от 6,2 К до 300К. Результаты измерений, показали, что при температурах выше 100 К ВАХ имеют нелинейный вид для всех рассмотренных полимеров. Наибольшее значение проводимости наблюдается на интерфейсе дифениленоксидфталита, наименьшее для терфениленфталита. На всех ВАХ можно выделить омический участок $I \sim U^n$ ($n=1$) при малых напряжениях, и сверхлинейный участок $I \sim U^n$ ($n>1$).

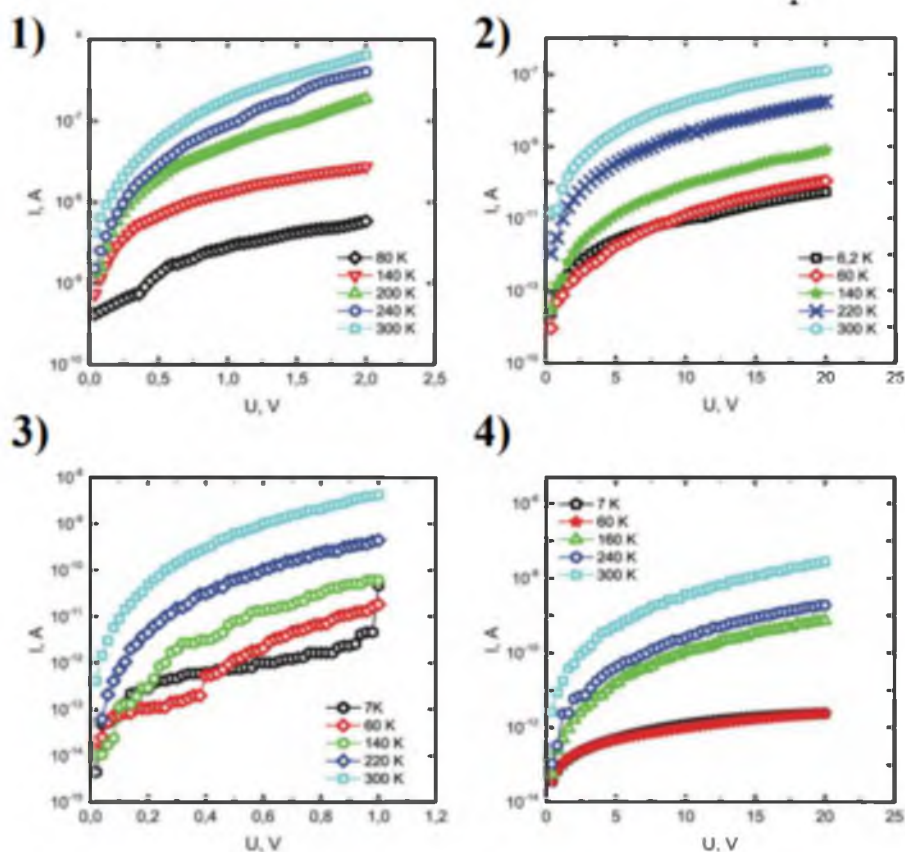


Рисунок 16 – Типичные ВАХ, измеренные вдоль переходной области полимер/полимер: 1) поли N-фенилдибензилфталимид; 2) полидибензиленоксидфталид; 3) полидибензилсульфидфталид; 4) политерфениленфталид.

Анализ полученных результатов позволил рассчитать подвижность и концентрацию носителя заряда (рис. 17). Обнаружена относительно большая зависимость подвижности от структуры полимера и от температуры. Концентрация собственных носителей заряда изменяется не так сильно.

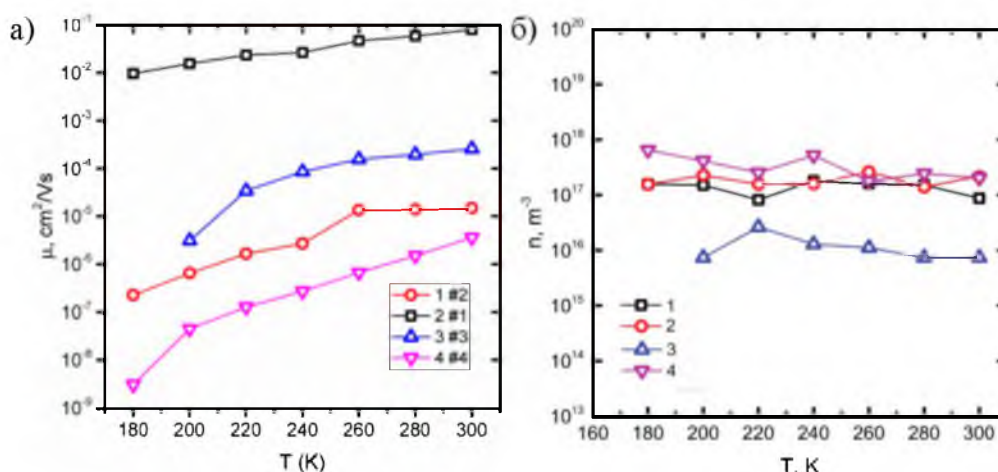


Рисунок 17 – а) Температурные зависимости подвижности (а) и равновесной концентрации носителей заряда (б) вдоль границ разделов, сформированных различными парами полиарилефталидов.

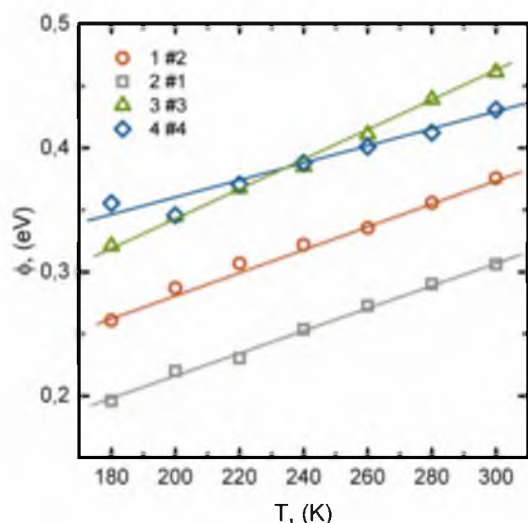


Рисунок 18 – Температурная зависимость высоты потенциального барьера контакта металл-интерфейс для рассмотренных структур

Подобная картина характерна для всех изученных соединений. При температурах выше 100 К наиболее вероятна инжекция носителей заряда, обусловленная термоэлектронной эмиссией Шоттки. Сильная зависимость ВАХ от температуры говорит о том, что ток протекающий вдоль границы раздела ограничен не только инжекцией, но и объемным зарядом на ловушках, расположенных в запрещенной зоне. Это позволило оценить параметры носителей (рис. 18) заряда и высоту потенциального барьера на контакте трехмерный металл/двумерная органическая проводящая область. Изменение электронных свойств вдоль границы раздела полимер/полимер хорошо коррелирует с параметром Δ , оцененным по формуле (4) и результатам квантово-химических расчетов (Табл.3).

Полученные данные свидетельствуют о том, что результирующее значение проводимости границы раздела полимер/полимер определяется не только дипольным моментом функциональных групп, но также их ориентацией относительно плоскости границы раздела, а также плотности размещения этих групп на поверхности. При определенных условиях такая граница может сформировать квантовую яму.

Таблица 3. Основные энергетические и стереометрические параметры для расчета величины Δ и полученные значения

№	α , deg	L_1 , Å	L_2 , Å	ρL , nm ⁻¹	Δ , eV	($\mu \pm 18\%$) cm ² /Vs
1	17.5	5.4	8.5	1.2	0.19	$0.2 \cdot 10^{-1}$
2	46.6	10.9	8.2	1.2	-0.12	$0.8 \cdot 10^{-4}$
3	149.2	5.7	9.2	1.1	0.15	$0.5 \cdot 10^{-3}$
4	32.6	5.4	12.6	0.8	0.04	$0.4 \cdot 10^{-5}$

Основные выводы

1. Формование полимерных пленок на воздухе приводит к повышенной проводимости по сравнению с формованием в вакууме. Повышенная проводимость является следствием допирования полимерных молекул с кислородом воздуха, что приводит к повышенным подвижностям и концентрации носителей заряда и пониженным потенциальным барьерам на контакте металл/полимер. Предлагается учитывать факт влияния кислорода на транспорта носителей заряда на ПДФ при планировании и интерпретации результатов различных экспериментов и конструировании электронных приборов.

2. Установлено, что влияние положения границы раздела на увеличение электропроводности структуры металл/полимер/полимер/металл образца, приводящее к росту подвижности носителей заряда. Показано, что имеется максимум проводимости для конкретного положения границы раздела внутри пленки, обусловленного соотношением подвижностей электронов и дырок в полимере.

3. Электронные параметры границы раздела двух полимерных диэлектриков хорошо коррелируют с таким параметром, как поверхностная поляризация полимерных пленок:

$$\Delta = \frac{4\pi}{\varepsilon} n P_0 \cos(\phi)$$

4. Установлено, что граница раздела двух полимерных пленок изготовленная из одного и того же полимера, обладающего смешанным типом проводимости, может значительно увеличить вероятность излучательной рекомбинации экситонов в двухслойных органических светоизлучающих диодах.

Список цитируемой литературы

1. Johansson, N. A theoretical study of the chemical and electronic structure of the conjugated polymer poly(3,3'-phthalidyliden-4,4'-biphenylilene) / N. Johansson, A. N. Lachinov, S. Stafstrom, W. R. Salaneck // *Synthetic Metals*. – 1994. – Vol. 67. – №. 1-3. – P. 319-321.
2. Калимуллина, Л. Р. Физико-химия потенциальных барьеров на границе раздела металл/полиарилефталид : специальность 1.4.4 «Физическая химия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Калимуллина Луиза Раяновна ; ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет». – Уфа, 2019. – 136 с. – Библиогр.: с. 64–117. – Текст : непосредственный.
3. Крайкин, В. А. Термоокисление и термогидролиз полиарилефталидов / В. А. Крайкин, С. И. Кузнецов, В. М. Лактионов, С. Н. Салазкин // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2002. – Т. 44. – №. 5. – С. 834-843.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Yusupov, A.R. Effect of polymer structure on the transport properties along the polymer/polymer interface / A. R. Yusupov, R. M. Gadiev, A. N. Lachinov, V. M. Kornilov, L. R. Kalimullina, A. F. Galiev, M. Kian, S. N. Salazkin // *Synthetic Metals*. – 2021. – Vol. 274. – P. 116733.
2. Галиев, А. Ф. Влияние материала электрода на электронное переключение в структуре металл/полимер/металл / А. Ф. Галиев, А. А. Лачинов, Д. Д. Карамов, А. Н. Лачинов, А. Р. Юсупов, М. Ф. Киан // *Поверхность: Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2021. – №. 6. – С. 68-74.
3. Лачинов, А.Н. Электрофизические свойства вдоль границы раздела двух полимерных пленок полиметилметакрилата / А. Н. Лачинов, Г. Р. Алтыншина, Г. Ш. Байбулова, М. Ф. Киан, А. Р. Юсупов // *Физика твердого тела*. – 2021. – Т. 63. – №. 4. – С. 554-558.
4. Киан, М. Ф. Влияние условий формирования тонких пленок полидифенилфталида на их электронные свойства / М. Ф. Киан, А. Н. Лачинов, А. Р. Юсупов, Г. Р. Алтыншина // *Вестник Башкирского университета*. – 2022. – Т. 27. – №. 1. – С. 85-91.

Статьи в сборниках трудов и тезисов конференций:

1. Киан, М. Ф. Влияние рекомбинации экситонов на транспорт носителей заряда в двухслойных полимерных плёнках / М. Ф. Киан // *Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании*. – 2020. – С. 136-138.

2. Киан, М. Ф. Влияние условий формирования тонких полимерных плёнок на электронные свойства полиарилефталидов / М. Ф. Киан // *Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании*. – 2020. – С. 141-143.
3. Ладин, П. А. Экспериментальное моделирование дистанционного эффекта / П. А. Ладин, М. Ф. Киан, А. Н. Лачинов // *Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании*. – 2020. – С. 138-140.
4. Киан, М. Ф. Аномальные электронные свойства квазидвумерных структур на основе несопряженных полимеров / М. Ф. Киан, А. Н. Лачинов // *Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества*. – 2020. – С. 66-67.
5. Лачинов, А. Н. Электронные свойства двумерной структуры сформированной вдоль границы раздела полимер/полимер / А. Н. Лачинов, М. Ф. Киан // *Комплексный анализ, математическая физика и нелинейные уравнения*. – 2020. – С. 38-38.
6. Киан, М. Ф. Влияние кислорода на электронные свойства тонких полимерных плёнок полиарилефталидов / М. Ф. Киан // *Двадцать шестая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных. ВНКСФ–26*. – 2020. – С. 124-125.
7. Рахматова, Л. И. Изучение фотопроводимости пленок полидифенилефталидов / Л. И. Рахматова, А. Р. Юсупов, М. Ф. Киан // *Двадцать шестая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных. ВНКСФ–26*. – 2020. – С. 133-134.
8. Еникеева, А. А. Влияние дефектов металлической структуры стали на проводимость системы металл/полимер/металл / А. А. Еникеева, М. Ф. Киан, Г. Р. Алтыншина // *Двадцать шестая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных. ВНКСФ–26*. – 2020. – С. 120-120
9. Алтыншина, Г. Р. Свойства квазидвумерного электронного газа на границе раздела ПММА/ПММА / Г. Р. Алтыншина, М. Ф. Киан // *Двадцать шестая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных. ВНКСФ–26*. – 2020. – С. 113-133.
10. Киан, М. Ф. Влияние условий изготовления тонких полимерных плёнок на электронные свойства полиарилефталидов / М. Ф. Киан // *Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах*. – 2020. – С. 95-96.
11. Лачинов, А. Н. Интерфейсный метод формирования полезных электронных свойств в полиарилефталидов / А. Н. Лачинов, М. Ф. Киан // *Поликонденсационные процессы и полимеры*. – 2020. – С. 50.

Автор выражает искреннюю признательность д.ф.-м.н., проф. Лачинову А.Н. за неоценимую поддержку и помощь на всех этапах диссертационного исследования.

Диссертант



М.Ф. Киан