

Модуляция оптического поглощения пленок полидифениленфталата вблизи порога переключения

© А.Н. Лачинов, Э.Р. Жданов*, Р.Г. Рахмеев, Р.Б. Салихов*, В.А. Антипин**

Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН,
Уфа, Россия

* Башкирский государственный педагогический университет,
Уфа, Россия

** Институт органической химии УНЦ РАН,
Уфа, Россия

E-mail: zhdanov@ufanet.ru

(Поступила в Редакцию 9 апреля 2009 г.
В окончательной редакции 26 мая 2009 г.)

Методом модуляционной спектроскопии исследованы оптические свойства пленок несопряженного полимера полидифенилфталата вблизи порога электронного переключения. Измеренные спектры имеют особенности в области запрещенных энергий ~ 2.4 eV. Интерпретация полученного результата проведена с использованием квантово-химических расчетов электронных энергетических характеристик полимерной молекулы. Установлено, что при инжекции носителей заряда в полимерную пленку и взаимодействии этого избыточного заряда с макромолекулой возможно формирование глубоких ловушечных состояний вблизи середины запрещенной зоны.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований президиума РАН № 18 и грантов РФФИ № 08-03-99008, 08-08-00914, 09-03-00616.

1. Введение

Явление перехода из низкопроводящего диэлектрического состояния в высокопроводящее состояние (ВПС) с проводимостью, близкой к проводимости металлов, в пленках некоторых несопряженных полимеров — широко известный факт [1]. Являясь органическими диэлектриками с сильно локализованными валентными электронами, эти материалы в тонких слоях могут демонстрировать очень высокую электропроводность без всякого допирования [2]. В настоящее время известны такие способы переключения полимерных пленок в ВПС, как одноосное механическое давление [3], электрическое поле [4] и другие. В работе [5], основанной на анализе результатов электрофизических измерений, переход в высокопроводящее состояние в тонких пленках несопряженных полимеров объяснялся возникновением глубоких электронных состояний в запрещенной зоне полимера. По мере возрастания внешнего воздействия концентрация этих состояний может достичь критической величины, и в результате перекрытия волновых функций электронов в области самого перехода формируется узкая зона когерентного переноса заряда. Металлический характер транспорта в этом случае был неоднократно доказан, например, в экспериментах по исследованию наведенной в полимерной пленке сверхпроводимости [6].

Наиболее сложной составляющей этой проблемы является вопрос о трансформации электронной структуры полимерного диэлектрика, в результате которой он становится хорошим проводником тока. До настоящего

времени отсутствует общее представление о роли полимера в этом процессе. Спектр мнений довольно широк: от закорачивания между электродами через отверстия в полимерной пленке или днелитрообразования [7] до генерации солитонноподобных возбуждений в полимерной цепи [8], возможности высокотемпературной сверхпроводимости [9] и левитации электронов [10]. Вопрос усложняется тем, что проводимость в таких системах, как правило, неоднородная: в образцах возникают высокопроводящие области, окруженные диэлектрической матрицей. Несколько экспериментальных работ были посвящены оценкам плотности и определению размеров таких доменов. В частности, в работе [11] эти оценки были проведены в рамках модели токов растекания. В [12] была предложена оригинальная методика визуализации электропроводящих доменов с помощью слоя нематического жидкого кристалла, а в работе [13] домены наблюдались методом электронной просвечивающей микроскопии. Было установлено хорошее согласие оценок, полученных этими методами. В частности, диаметр каналов варьировался в интервале от 10 до 50 nm. В работе [14] была зафиксирована тонкая структура каналов. При этом отдельные „нити“ этой структуры имели диаметр около 2 nm.

Очевидно, что при столь сильном изменении проводимости полимерной пленки должны изменяться и ее оптические свойства. Экспериментальные данные, свидетельствующие о таких изменениях, должны были бы послужить важным аргументом в пользу той или иной гипотезы, объясняющей механизм возникновения эффективного транспорта носителей заряда в тонкой

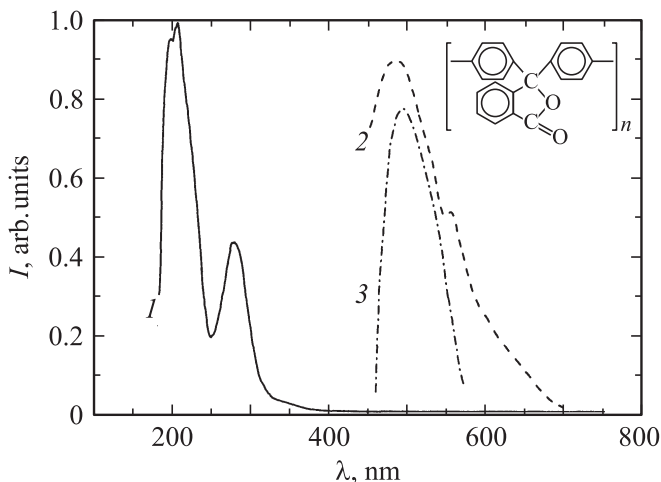


Рис. 1. Оптические свойства пленки полидифениленфталата. 1 — спектр поглощения, 2 — спектр фотолуминесценции, 3 — спектр электролюминесценции [14]. На вставке показана структурная формула полидифениленфталата.

пленке органического диэлектрика. Однако до сих пор таких результатов получено не было.

Одной из причин такого положения можно назвать чрезвычайно малые изменения в спектре поглощения при переходе полимерного образца в ВПС, которые сложно регистрировать. Измерения, проведенные с помощью стандартного спектрометра, показывают (рис. 1, кривая 1), что независимо от состояния проводимости полимерной пленки в видимой области спектра изменение поглощения отсутствует в пределах чувствительности прибора. А первый максимум поглощения регистрируется при 280 nm (4.4 eV).

Причиной такого поведения спектров может быть относительно малый объем вещества, в котором происходит электронный переход в новое состояние. Однако недавно появилась новая гипотеза, по-видимому, необходимо учитывать при объяснении слабого оптического поглощения при наличии высокой проводимости [15]. В этой работе отмечается, что если электрон-фононное взаимодействие является очень сильным, то при низкой плотности носителей заряда это должно приводить к образованию малых поляронов. На основе модели невзаимодействующего газа поляронов автор работы [16] дает предсказания некоторых необычных свойств оптических спектров. В частности, отсутствие заметного поглощения в видимой области спектра при относительно высокой проводимости.

В связи с этим было предложено использовать метод модуляционной спектроскопии электропоглощения [17] с целью выявления и исследования структуры оптического поглощения в видимой области спектра тонкой пленки полимера, претерпевающей переход из диэлектрического в высокопроводящее состояние.

2. Объекты и методы измерения

В качестве основного объекта исследования в работе был использован полимер класса полигетероариленов — полидифениленфталид (ПДФ) [18]. Данный полимер хорошо растворим в органических растворителях, например в циклогенсаноне, подвергается глубокой очистке от примесей и обладает хорошими пленкообразующими свойствами. ПДФ является диэлектриком. Параметры, определяющие начальное диэлектрическое состояние, следующие: ширина запрещенной зоны ~ 4.3 eV, работа выхода электрона ~ 4.2 eV, электронное сродство ~ 2 eV, первый потенциал ионизации ~ 6.2 eV. Таким образом, полимер прозрачен в видимой области спектра почти до области вакуумного ультрафиолета (рис. 1, кривая 1).

Для измерения спектров электропоглощения использовались многослойные образцы структуры ИТО/ПДФ/ИТО. ИТО — электропроводящее прозрачное в видимой области спектра покрытие на стеклянной пластине, состоящее из смеси окислов олова и индия. Приготовление экспериментального образца осуществлялось следующим образом: на одну из стеклянных пластин с покрытием из ИТО методом центрифугирования наносили раствор полимера. Далее образец выдерживали на воздухе 20–30 min и отжигали 40–60 min при температуре 150°C для полного удаления растворителя. После чего к пленке механически прижимался второй прозрачный электрод с усилием, достаточным для обеспечения электрического контакта. Толщина полимерной пленки оценивалась при помощи микроинтерферометра МИИ-4 и составляла 0.5–0.7 μm для разных образцов. Толщина полимерного слоя задавалась путем вариации концентрации раствора полимера.

Экспериментальная ячейка помещалась в модуляционный спектрометр и подключалась к измерительной

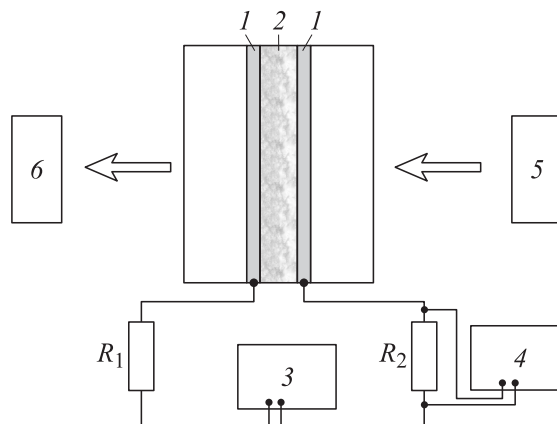


Рис. 2. Блок-схема измерительной установки. 1 — ИТО, 2 — полимер, 3 — генератор, 4 — осциллограф, 5 — монохроматор, 6 — система оптической регистрации, R_1 — балластное сопротивление, R_2 — сопротивление нагрузки.

схеме, как это показано на рис. 2. Регистрация модуляционного спектра проводилась с использованием фазового детектирования и автоматическим поддержанием уровня постоянного сигнала. Последнее позволяло получить на выходе детектирующей системы сигнал, пропорциональный по отношению $\Delta\alpha/\alpha$, где α — коэффициент поглощения, $\Delta\alpha$ — изменение α при наличии воздействия на полимерную пленку. К полимерной пленке прикладывалось переменное электрическое напряжение, подаваемое от генератора (3). Ток, протекающий через образец, контролировался по падению напряжения на эталонном сопротивлении R_2 . Использование такой схемы позволяло проводить помимо оптических измерений измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) образца.

Измерения были проведены при частоте 1.8 kHz, при которой удалось достичь оптимального соотношения сигнал/шум. Интервал напряжений, выбранных для последующих экспериментов, был связан с тем, что при напряжениях около 1 V можно было наблюдать электронное переключение и возникновение нелинейных участков на ВАХ полимерных пленок.

3. Результаты и их обсуждение

Модуляционные спектры электропоглощения пленок ПДФ, полученные при различных значениях амплитуды модулирующего напряжения, представлены на рис. 3. Спектры состоят из двух полос. При напряжении на образце 0.5 V максимум первой расположен в области 490–515 nm при 2.3 eV, а максимум второй — в области 580–610 nm при 2 eV. Увеличение напряжения приводит к изменению формы полос и положения их максимумов. При напряжении 0.8 V интенсивность первой полосы возрастает, положение максимума смещается в длинноволновую часть спектра. При этом интенсивность второй полосы незначительно уменьшается, а положение максимума смещается в длинноволновую область. При

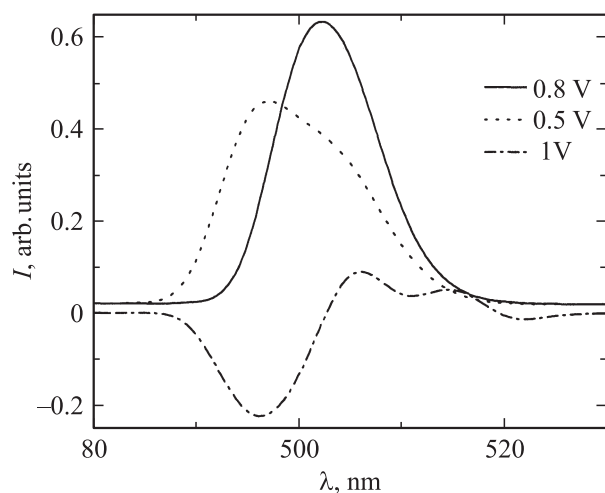


Рис. 3. Модуляционные спектры электропоглощения, полученные при различных значениях приложенного напряжения.

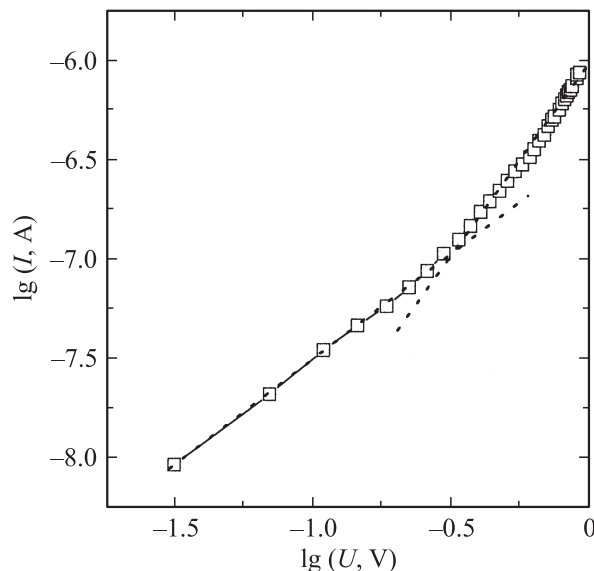


Рис. 4. Вид типичной вольт-амперной характеристики структуры ИТО/PDP/ИТО, толщина полимерной пленки 500 nm. $T = 300$ K.

дальнейшем увеличении напряжения (1 V) интенсивность и положение второй полосы практически не меняются. Форма и интенсивность первой полосы меняются существенно, происходит смена полярности сигнала, и появляются дополнительные сателлиты. Последнее свидетельствует об изменении фазы регистрируемого сигнала.

Появление дополнительных максимумов поглощения в области запрещенных энергий ($E_g < 4.2$ eV) может свидетельствовать об изменении электронной структуры полимерного материала при инжекции носителей заряда в полимерную пленку. Для анализа характера данного изменения были измерены вольт-амперные характеристики исследуемой структуры в диапазоне напряжений, используемых в оптическом эксперименте. Типичная ВАХ образца ИТО/ПДФ/ИТО (рис. 4) имеет нелинейный вид. Эту зависимость можно аппроксимировать степенной функцией вида $I \approx U^n$. В этом случае на графике ВАХ выделяются два участка: линейный с $n \approx 1$ и квадратичный с $n \approx 2$. Подобное поведение зависимости хорошо объясняется моделью инжекционных токов, ограниченных объемным зарядом [19]. Величина инжекционного тока периодически меняется с частотой приложенного переменного напряжения. Скорее всего, в такой ситуации влияние эффекта Франца–Келдыша на оптические характеристики полимерного материала невелико. И поэтому модуляция оптического поглощения обусловлена иными процессами.

Можно предположить, что модуляция поглощения обусловлена наличием электронных состояний в щели по подвижности полимера (рис. 5). Эти же состояния могут участвовать и в транспорте заряда, инжектированного в полимер из электродов. Согласно [5],

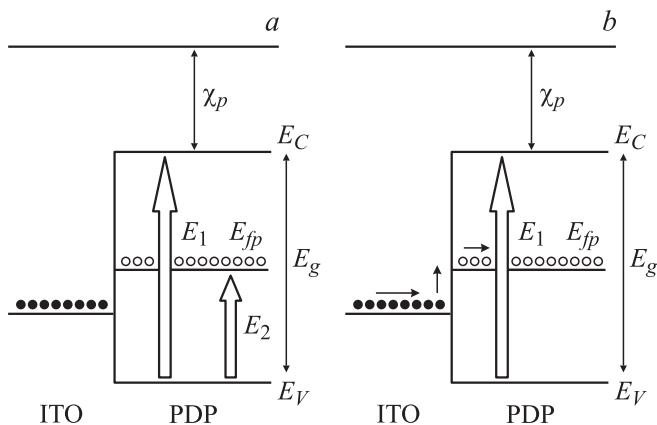


Рис. 5. Зонная диаграмма границы раздела ИТО/ПДФ. E_{fp} — уровень Ферми полимера, χ_p — электронное сродство полимера, E_C — зона проводимости, E_V — валентная зона, E_1 — переход валентная зона—зона проводимости, E_2 — переход валентная зона—узкая зона транспорта заряда. *a* — в случае, когда электронные состояния в полимерной пленке свободны; *b* — в случае, когда электронные состояния заняты.

проводимость в тонкой пленке полимера обусловлена возникновением узкой зоны переноса заряда, расположенной вблизи середины запрещенной зоны полимера. В этом случае модуляция оптического поглощения возникает в результате изменения заселенности глубоких электронных состояний инжектированными носителями заряда. Заполнение состояний приводит к уменьшению поглощения, а их опустошение — к увеличению. Обращает на себя внимание тот факт, что положение особенностей в первой области модуляционного спектра хорошо совпадает с положением полос излучения в спектре фотолюминесценции и электролюминесценции ПДФ (рис. 1).

Для анализа возможности трансформации электронного спектра молекул полимера при инжекции избыточного заряда были проведены модельные квантово-химические расчеты. В работе [20] было показано, что при изменении длины одной из связей модельной молекулы до определенного значения может возникнуть второе энергетически устойчивое состояние, которое характеризуется наличием электронных уровней в области запрещенных энергий. Авторами были рассмотрены три различных случая: нейтральная молекула в основном состоянии, молекула в состоянии с более высокой общей энергией, которое соответствует раскрытому лактонному (содержащему группировку $-C-O-$) циклу в боковом бензольном кольце, и случай допирования полимера натрием.

Дополнительно к указанным трем ситуациям была рассмотрена модельная система (рис. 6), представляющая собой отрицательно заряженный ион, полученный путем присоединения к молекуле полимера одного дополнительного электрона. Она использовалась для исследования взаимодействия молекулы полимера

с избыточным зарядом и характеризовала проведенный эксперимент, в котором были созданы условия для инжекции заряда в полимер.

Устойчивость модельной системы с разорванной $-C-O-$ связью возрастает (локальный минимум по энергии становится достаточно глубоким), если молекула захватывает электрон и становится отрицательно заряженным ионом. В этом случае расчет предсказывает возникновение нового глубокого электронного уровня в запрещенной зоне. Конформационный анализ состояний с раскрытым лактонным циклом позволил выявить устойчивую геометрическую конфигурацию, характеризующую захват избыточного электрона. Расстояние

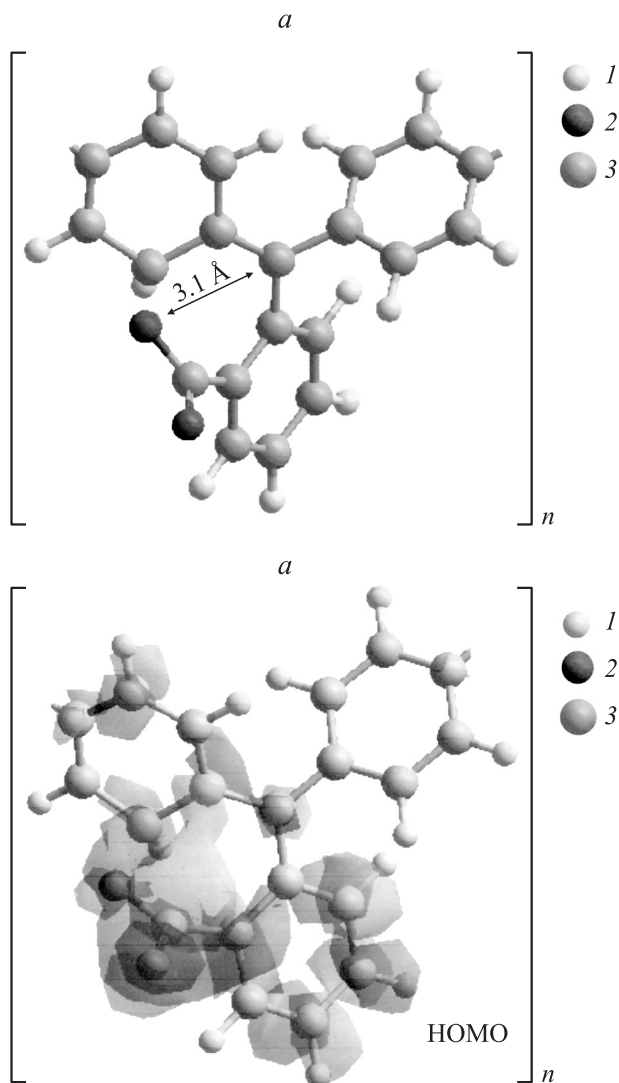


Рис. 6. *a*) Оптимизированная геометрия модельной системы. 1 — атомы водорода, 2 — атомы кислорода, 3 — атомы углерода. Стрелками указано расстояние между атомами разорванной $-C-O-$ связи. *b*) Пространственная визуализация НОМО-состояний в результате захвата молекулой избыточного электрона. Облака показывают распределение электронной плотности верхней занятой молекулярной орбитали на атомах модельной системы.

между атомами разорванной $-C-O-$ связи в этом случае составляет $r_{CO} = 3.5 \text{ \AA}$, а энергия верхней занятой (НОМО) молекулярной орбитали — -3.27 eV . Во всех случаях оптимизацию геометрии проводили по мономерному звену, в то время как электронная структура определялась для периодических граничных условий с мономерным звеном.

Полученные модельные результаты не противоречат результатам исследований в работах [20,21]. В то же время очевидно, что исследования мономерных молекул в газовой фазе далеко не полным образом описывают поведение, структуру и свойства полимера в конденсированном состоянии, однако позволяют оценить их механизмы и тенденции поведения. В частности, межмолекулярные эффекты, включая диполь-дипольное взаимодействие, уменьшают притяжение между положительным атомом углерода и отрицательной карбоксильной группой и приводят к стабилизации химической структуры, т. е. поляризационные эффекты окружения в полимерных цепях вносят существенные изменения в стабилизацию мономерных звеньев. В этой связи дальнейшие исследования возможны в моделировании влияния ближайшего окружения путем не простого учета периодических граничных условий, а изучения димерных и тримерных звеньев молекул полимера с учетом граничных условий и инжекции носителей заряда.

В то же время существенным является оценка механизма раскрытия лактонного цикла в конденсированном состоянии, которое характеризуется захватом электрона фталидной группировкой. Возможность такого процесса обусловлена тем, что ниже незанятое (LUMO) состояние молекулы образуется за счет орбиталей фталидной части молекулы, а верхнее занятое (НОМО) состояние — орбиталями фенольных групп скелетной части. В связи с этим захват электрона, инжектированного в полимер из электрода на фталидную группировку, имеет большую вероятность.

4. Заключение

Таким образом, методом модуляционной спектроскопии установлено, что при инжекции заряда в полимерную пленку вблизи порога электронного переключения возникает дополнительная структура в спектре поглощения в области прозрачности полимера. Спектральное положение новой структуры хорошо коррелирует с положением максимумов в спектрах испускания фотолюминесценции и электролюминесценции. Анализ экспериментальных данных с учетом проведенного квантово-химического моделирования взаимодействия избыточного электрона с полимерной молекулой в пределах одного мономерного звена показал, что результатом такого взаимодействия может быть появление новых глубоких электронных состояний. Энергетическое положение этих состояний удовлетворительно (с учетом

относительно большой погрешности расчетов) согласуется с результатами измерений электропоглощения. По-видимому, есть все основания утверждать, что вблизи порога перехода в высокопроводящее состояние в полимерной пленке в результате взаимодействия избыточного заряда, инжектированного из электрода, с полимерной молекулой начинают формироваться глубокие электронные состояния. При достижении их некоторой критической концентрации инжекция зарядов будет происходить непосредственно на эти состояния. При этом будет реализована ситуация, при которой высота потенциального барьера на границе раздела металл–полимер будет определяться не разницей между энергиями работы выхода электрона металла и электронного сродства полимера, а соотношением, полученным в работе [22], а именно как разница энергий работ выхода электрона металла и полимера. Близкое значение этих параметров означает, что величина барьера будет невелика. По-видимому, этим можно объяснить малые величины внешних воздействий, приводящих к электронному переключению полимерной пленки. Можно предположить, что в этом случае использование металлов с разными работами выхода будет влиять на пороговые характеристики электронного переключения. В принципе косвенным подтверждением этого предположения являются результаты электрофизических экспериментов, выполненных с использованием электродов с разными работами выхода электрона [23,24].

Список литературы

- [1] А.Н. Лачинов, Н.В. Воробьева. УФН **176**, 1249 (2006).
- [2] Н.С. Ениколопан, Ю.А. Берлин, С.И. Бешенко, В.А. Жорин. Письма в ЖЭТФ **33**, 508 (1981).
- [3] А.Н. Лачинов, А.Ю. Жеребов, В.М. Корнилов. Письма в ЖЭТФ **52**, 742 (1990).
- [4] A.Yu. Zherebov, A.N. Lachinov. Synth. Met. **59**, 377 (1993).
- [5] А.Н. Лачинов, В.М. Корнилов, Т.Г. Загуренко, А.Ю. Жеребов. ЖЭТФ **129**, 728 (2006).
- [6] А.Н. Новиков, А.Н. Лачинов, Р. Ренч. Письма в ЖТФ **28**, 14, 69 (2002).
- [7] N.V. Agrinskaya, V.I. Kozub. Solid State Commun. **106**, 111 (1998).
- [8] О.А. Пономарев, Е.С. Шиховцева. ЖЭТФ **107**, 637 (1995).
- [9] D.M. Fagles. Physica C **225**, 222 (1994).
- [10] A.M. Elyashevich, A.A. Kiselev, A.V. Liapzev. Phys. Lett. A **156**, 111 (1991).
- [11] В.М. Тучкевич, А.Н. Ионов. Письма в ЖТФ **16**, 16, 90 (1990).
- [12] О.А. Скалдин, А.Ю. Жеребов, В.В. Делев, А.Н. Лачинов, А.Н. Чувывров. Письма в ЖЭТФ **51**, 141 (1990).
- [13] V.M. Kornilov, A.N. Lachinov. Synth. Met. **53**, 71 (1992).
- [14] В.А. Антипин, И.Л. Валеева, А.Н. Лачинов. Письма в ЖЭТФ **55**, 526 (1992).
- [15] И. Божович. УФН **178**, 179 (2008).
- [16] I. Bozovic. Phys. Rev. B **48**, 876 (1993).

- [17] М. Кардона. Модуляционная спектроскопия. Мир, М. (1974). 414 с.
- [18] С.Н. Салазкин. Высокомолекуляр. соединения Б **46**, 1244 (2004).
- [19] М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах. Мир, М. (1973). 416 с.
- [20] N. Johanson, A.N. Lachinov, S. Stafstrom, W.R. Salaneek. Synth. Met. **67**, 319 (1994).
- [21] Б.Г. Зыков, Ю.В. Васильев, В.С. Фалько, А.Н. Лачинов, В.И. Хвостенко, Н.Г. Гилева. Письма в ЖЭТФ **64**, 402 (1996).
- [22] Р.Б. Салихов, А.Н. Лачинов, Р.Г. Рахмеев. ФТП **41**, 1182 (2007).
- [23] A.Yu. Zherebov, A.N. Lachinov, J. Genoe, A.R. Tameev. Appl. Phys. Lett. **92**, 193 302 (2008).
- [24] В.Х. Ильясов, А.Н. Лачинов, А.В. Мошелев, А.Ф. Пономарев. ФТТ **50**, 547 (2008).