

УДК 538.97

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК ПОЛИМЕРОВ КЛАССА ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ

© 2020 г. Г. Ш. Байбулова^{1, *}, А. Н. Лачинов², Р. М. Гадиев¹,
Л. Р. Калимуллина¹, А. Ф. Галиев², А. Р. Юсупов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
"Башкирский государственный педагогический университет имени М. Акмуллы", Уфа, Россия

²Институт физики молекул и кристаллов — обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

*E-mail: 102galiya102@rambler.ru

Поступила в редакцию 28.11.2019 г.

После доработки 19.12.2019 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

Представлены результаты исследования надмолекулярной структуры тонких пленок полимеров класса полиариленфталидов, в которых в результате процессов самоорганизации возникают массивы квазиодномерных и двумерных электропроводящих структур. В качестве объектов исследования были выбраны полидифениленоксидфталид, поли-N-фенилдифениленфталимид, полидифениленсульфидфталид и политерфениленфталид.

DOI: 10.31857/S0367676520050063

В связи с потребностями в развитии наукоемких технологий постоянно растет интерес к электрофизическим процессам, протекающим в системах с характерными размерами 100 нм и ниже. Известен круг явлений (электронное переключение), позволяющих создавать электропроводящие нанометровые области (каналы) в диэлектрической матрице [1, 2]. При этом электрическим состоянием каналов можно управлять при помощи различных внешних воздействий. Переключение в высокопроводящее состояние происходит в полимерных пленках, имеющих толщину меньше глубины проникновения поверхностного заряда (субмикронные пленки). В этом случае сильно влияние инжекции электронов из контактирующего с полимерным слоем электрода. При этом взаимодействие неравновесного заряда с боковыми фрагментами макромолекулы может вызвать формирование дополнительных электронных состояний в середине запрещенной зоны полимера [3]. Сочетание методик атомно-силовой микроскопии с квантово-химическими расчетами позволяет определить взаимосвязь и взаимозависимость между надмолекулярной структурой и электрофизическими свойствами полимерных пленок и выйти на исследование электрофизических свойств отдельных проводящих каналов.

Цель настоящей работы — исследование надмолекулярной структуры тонких пленок поли-

меров класса полиариленфталидов (ПАФ), в которых в результате процессов самоорганизации возникают массивы квазиодномерных электропроводящих структур. Объектами исследования были выбраны полидифениленоксидфталид (I), поли-N-фенилдифениленфталимид (II), полидифениленсульфидфталид (III) и политерфениленфталид (IV), различающиеся по структуре скелетной части молекулы и по химическому строению бокового функционального цикла (рис. 1а–1г).

Рассмотрены четыре возможных типа молекулярных структур, состоящие из шести и девяти структурных единиц и различающиеся направлением угла между фенильными группами, присоединенными к фталидной группе: линейная или спиральная синдиотактическая и изотактическая конфигурации. Расчеты структур проводились полуэмпирическим методом в параметризации AM1 и методом теории функционала плотности в приближении B3LYP/6-31G(d). Выбор последнего приближения обусловлен его относительной простотой и тем, что полученные с его помощью результаты наилучшим образом коррелируют с экспериментом по сравнению с более сложными приближениями типа B3LYP/6-311+G(d,p) [10]. Установлено, что энергетически наиболее выгодными конфигурациями полимеров являются линейная синдиотактическая и спиральная изотак-

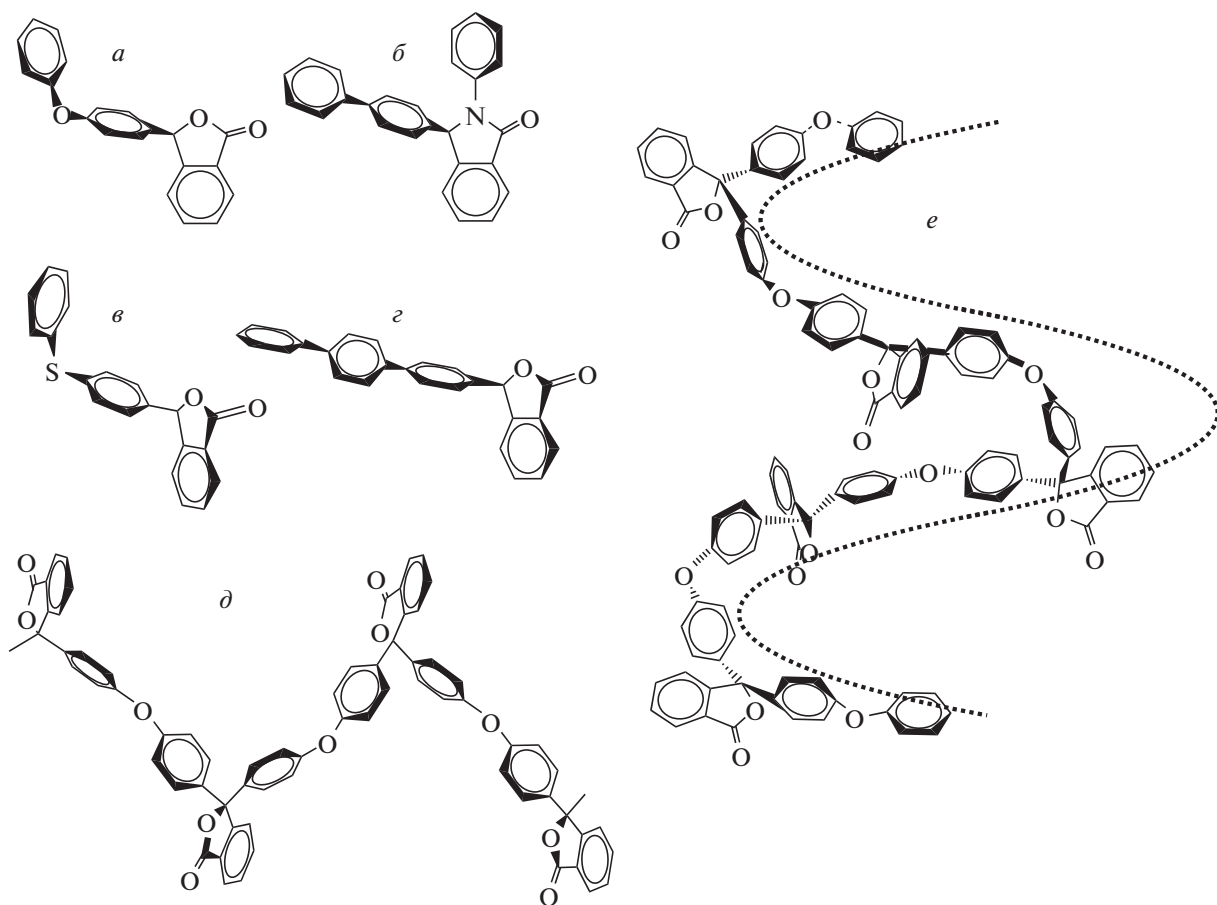


Рис. 1. Структурные формулы мономеров I (а), II (б), III (в), IV (г) и реализующиеся согласно расчетам структуры полимерной цепи I: линейная синдиотактическая (д) и спиральная изотактическая (е).

тическая (рис. 1д, 1е). К таким же выводам на примере полидифениленфталида пришли авторы работы [4].

Большой интерес представляют электронные свойства границы раздела двух полярных диэлектриков. Поле поверхностно-поляризованного слоя молекул в области границы раздела полимер/полимер создает благоприятные условия для переноса зарядов за счет энергетического сдвига в зонной структуре, о чем свидетельствуют большие значения подвижностей вплоть до $\sim 10^2 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [5]. Согласно модели [6], величина такого энергетического сдвига определяется соотношением

$$\Delta = \frac{4\pi}{e} n P_0 \cos(\varphi), \quad (1)$$

где n – поверхностная концентрация диполей, P_0 – дипольный момент, φ – угол направления дипольного момента относительно поверхности, e – диэлектрическая проницаемость. Величиной этого поля можно управлять, изменяя химическую структуру входящих в состав полимеров молекулярных групп. Данный эффект в настоящее время нашел широкое применение в органических све-

тодиодах для тонкой настройки высоты потенциального барьера между различными функциональными слоями [7–9].

Нами была проведена оценка влияния электронной структуры полимеров, формирующих границу раздела, содержащую квазидвумерный электронный газ (Q2DEG), на электрофизические свойства системы, включая область контакта металл/Q2DEG. Предполагалось, что использование полимерных диэлектриков с различными боковыми функциональными группами, должно определенным образом отразиться на условиях переноса носителей заряда вдоль границы раздела. В табл. 1 приведены различные параметры мономерных звеньев ПАФ, полученные методами квантовой химии.

Необходимо обратить внимание на существенно разные величины дипольного момента, плотности боковых групп, а также разную ориентацию дипольного момента относительно скелетной части молекулы. Согласно формуле (1), эти параметры должны существенным образом отра-

Таблица 1. Основные энергетические (дипольный момент бокового фрагмента D , ширина запрещенной зоны E_g , первый потенциал ионизации E_{ion} и сродство к электрону χ) и стереометрические (α – угол между направлением дипольного момента и скелетной частью, L_1 – линейный размер боковой группы, L_2 – линейный размер скелетной части, ρ_L – плотность боковых групп на единицу длины, Δ – величина энергетического сдвига зон в области интерфейса) параметры полимеров класса ПАФ в приближении V3LYP/6-31 G(d)

Полимер	D , Дб	E_g , эВ	E_{ion} , эВ	χ , эВ	α , град	L_1 , Å	L_2 , Å	ρ_L , нм ⁻¹	Δ , эВ
I	5.60	4.72	6.43	1.71	-17.5	5.4	8.5	1.2	0.19
II	4.37	4.58	6.15	1.57	46.6	10.9	8.2	1.2	-0.12
III	4.45	4.42	6.14	1.72	149.2	5.7	9.2	1.1	0.15
IV	5.65	4.49	6.22	1.73	-32.6	5.4	12.6	0.8	0.04

зяться на результирующем поле поверхностной поляризации.

Проведенный, согласно модели (1), расчет величины энергетического сдвига зон Δ позволил установить, что изменение электронных свойств вдоль границы раздела полимер/полимер хорошо коррелирует с этим параметром и результатами квантово-химических расчетов. Полученные данные свидетельствуют о том, что результирующее значение проводимости границы раздела полимер/полимер определяется величиной дипольных моментов функциональных групп, их ориентацией относительно плоскости границы раздела и плотностью размещения этих групп на поверхности. При определенных условиях такая граница может сформировать двумерную квантоворазмерную структуру с Q2DEG, обеспечивающую высокую проводимость с высокой подвижностью электронов, а при транспорте носителей заряда в направлении, нормальном к плоскости этой структуры, создать специфический потенциальный барьер с разными свойствами для электронов и дырок. Последнее может представлять большой интерес с точки зрения локализации носителей заряда на этой границе и рекомбинации экситонов. Таким образом, выбором подходящей электронной (химической) структуры полимера можно варьировать электронные свойства двумерной органической структуры в относительно широких пределах.

Работа выполнена при поддержке грантом Республики Башкортостан молодым ученым (договор 30ГР) и ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 годы” (проект № 075-15-2019-1651).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Ярыжнов А.М. // Нанотехника. 2009. № 4. С. 13.
2. Duke C.B., Fabish T.J. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. P. 1075.
3. Лачинов А.Н., Жеребов А.Ю., Корнилов В.М. // ЖЭТФ. 1992. Т. 102. С. 187.
4. Кухто А.В., Колесник Е.Е., Кухто И.Н. и др. // Нанотехнологии. Наука и производство. 2010. № 2. С. 49.
5. Gadiev R.M., Lachinov A.N., Kornilov V.M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. Art. № 173305.
6. Kronik L., Shapira Y. // Surf. Sci. Rep. 1999. V. 37. P. 206.
7. Koch N., Duhm S., Rabe J.P. // Apl. Phys. Lett. 2005. V. 87. Art. № 101905.
8. Niederhausen J., Amsalem P., Frisch J. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. Art. № 165302.
9. Hu Z., Zhong Z., Zhang K. et al. // NPG Asia Materials. 2017. V. 9. P. 379.
10. Калимуллина Л.Р., Нафикова Е.П., Асфандиаров Н.Л. и др. // ЖФХ. 2015. Т. 89. С. 426.