

Влияние дипольного упорядочения на электрофизические свойства границы раздела двух органических диэлектриков

Р. М. Гадиев¹⁾, А. Н. Лачинов*, А. Ф. Галиев, Л. Р. Калимуллина, И. Р. Набиуллин

Башкирский государственный педагогический университет им. Акмуллы, 450000 Уфа, Россия

*Уфимский научный центр РАН, 450075 Уфа, Россия

Поступила в редакцию 30 июня 2014 г.

После переработки 16 июля 2014 г.

Работа посвящена экспериментальному исследованию одной из гипотез механизма формирования двумерной проводимости вдоль интерфейса двух диэлектриков на основе “полярной катастрофы”. В частности, изучено влияние концентрации дипольных группировок на одной из поверхностей на электропроводность вдоль границы раздела двух органических полимерных диэлектриков. В качестве полимера использовался полидифениленфталид с боковыми фталидными группами, обладающими относительно большим дипольным моментом. Концентрация диполей на поверхности изменялась путем введения в материал низкомолекулярного соединения. Установлено большое влияние концентрации дипольных групп на электропроводность вдоль интерфейса полимер/полимер. Применение метода атомно-силовой микроскопии позволило объяснить уменьшение проводимости границы раздела полимер/полимер при высокой концентрации низкомолекулярной примеси структурными особенностями надмолекулярного строения композиционного материала и ростом дефектности границы раздела.

DOI: 10.7868/S0370274X14160073

Границы раздела различных материалов широко применяются в электронике и фотонике. Это связано с тем фактом, что сочетание определенных условий, поверхностных эффектов и особенностей строения поверхности позволяет получать уникальные электронные свойства в области контакта двух поверхностей, образующих границу раздела.

В работе [1] впервые сообщалось о наблюдении аномальных электронных свойств вдоль интерфейса двух перовскитов, $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$. В частности, была обнаружена высокая электропроводность с подвижностью носителей заряда $\mu \sim 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Позднее на аналогичных структурах были обнаружены сверхпроводимость [2], гигантское магнетосопротивление [3], ферромагнитное упорядочение электронов [4], а также ряд других свойств, присущих двумерным электронным системам [5]. Были предложены объяснения этих явлений на основе гипотезы о формировании в переходном между двумя диэлектриками слое двумерного электронного газа. Для теоретического описания данного эффекта рассматривается несколько гипотез: “поляризационная катастрофа” [1], модель кислородных вакансий [6], модель физического смешивания [7]. Наряду с этими моделями рассматривается возможность

участия всех указанных механизмов в разной степени. В работах [8, 9] аналогичные результаты были получены на границе двух органических диэлектриков: TTF (tetrathiofulvalene) и TCNQ (7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane). Сравнительный анализ температурных зависимостей сопротивления, определенных двух- и четырехэлектродными методами, показал, что оба метода правильно отражают тенденцию существенного уменьшения сопротивления вдоль границы двух диэлектриков по сравнению с объемными значениями. Однако характер зависимостей существенно отличается. Как и следовало ожидать, четырехзондовый метод правильно отражает особенности транспорта вдоль границы раздела. В то же время на результаты, полученные двухзондовым методом, дополнительно накладываются процессы преодоления носителями заряда потенциального барьера на контакте с металлическим электродом.

Позднее аномальные электронные свойства были обнаружены вдоль границы раздела двух органических полимерных диэлектриков [10]. Предполагалось, что изгиб энергетических уровней в этой области за счет специфического дипольного упорядочения функциональных групп должен создать повышенную локальную концентрацию заряда, что должно отразиться на транспортных свойствах двумер-

¹⁾e-mail: gadiev.radik@gmail.com

ной структуры. Проведенные эксперименты показали, что сопротивление границы раздела составило $\sim 10^5$ Ом. Это на 8 порядков меньше, чем сопротивление вдоль границы полимер/подложка, и на 5 порядков меньше поверхностного сопротивления полимерной пленки. Измерение температурной зависимости сопротивления методом Ван дер Пау (рис. 1)

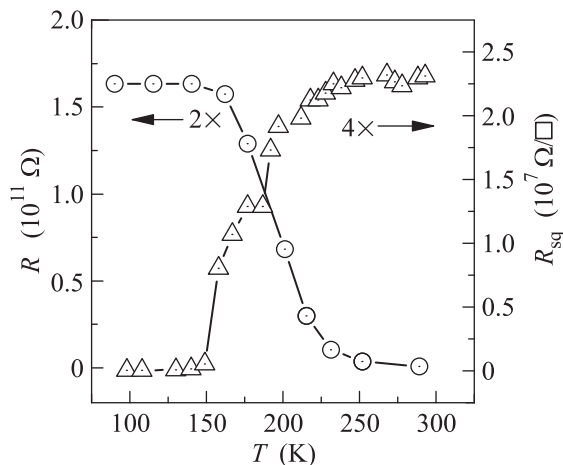


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления, измеренные вдоль границы раздела полимер/полимер полученные двух зондовым методом и методом ван-дер-Пау

продемонстрировало металлоподобную зависимость с положительным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС) [10]. Переход на двухэлектродную схему измерения дает отрицательный ТКС аналогично результатам работы [9]. Вместе с тем анализ вольт-амперных характеристик [10] в рамках инжекционной модели [11] показал аномально высокие значения подвижностей носителей заряда в полимерном интерфейсе (до 10^{-2} см²/В·с). Эти значения оказались сопоставимыми с результатами, полученными из исследования полевого эффекта [10]. Следовательно, по крайней мере по двум параметрам, полученным из двухзондового метода: по уровню сопротивления относительно объемного и значению подвижности, можно судить о влиянии интерфейса полимер/полимер на транспорт носителей заряда. Очевидно, что двухзондовый метод можно использовать лишь для качественной оценки особенностей переноса носителей заряда при условии одинаковых условий на контакте металл/полимер.

Обнаруженный на этой границе полевой эффект, позволил оценить подвижность носителей заряда. Максимальное ее значение составило $\mu \sim 4 \times 10^2$ см²/В·с. Это почти на восемь порядков превышает объемную подвижность, измеренную времяпролетным методом $\mu \sim 10^{-6}$ см²/В·с [12].

В работе [10] также было сделано предположение о том, что структура границы двух полимерных слоев должна отличаться от равновесной структуры в объеме образца. Исследования, представленные в работе [13], показали, что полимеры, имеющие боковые дипольные группы, должны ориентироваться в сторону границы раздела этими группами. Это часто приводит к упорядочению таких группировок на поверхности и увеличению их удельной концентрации по сравнению с объемной. В исследованном в работах [10, 14] полимере полидифениленфталиде (ПДФ) (рис. 2а) боковой группой является фталидная груп-

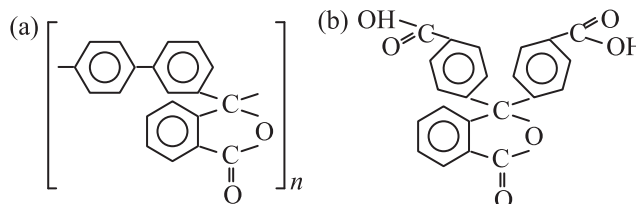


Рис. 2. Структурные химические формулы использованных в работе соединений: полидифениленфталид (а); 3,3'-дифенил-4,4'-дикарбоновая кислота (б)

па (ФГ), которая и может быть соответственно ориентирована относительно поверхности пленки. Таким образом, можно предположить, что поверхность полимерной пленки сформирована из упорядоченных по отношению к поверхности боковых групп полимера.

Равновесная структура поверхности и объема полимерной пленки определяется конкуренцией процессов уменьшения поверхностной энергии (процесс взаимной агрегации молекул полимера) и уменьшения энергии связи блоков. Полная свободная энергия может быть представлена как сумма поверхностной свободной энергии и суммы энергий натяжения молекул в объеме. Поверхностная энергия содержит вклады взаимодействия полимера с воздухом и взаимодействия молекул друг с другом. Следует предположить, что лишь часть боковых групп молекул полимера в поверхностном слое будет принимать участие в формировании дипольно упорядоченного поверхностного слоя пленки. Это связано с наличием молекул различной длины, а также с неконтролируемой в процессе синтеза цис-транс изомеризацией молекул полимера ПДФ.

До сих пор исследования роли боковых фталидных групп в возникновении высокой проводимости вдоль границы раздела полимер/полимер проведено не было. Целью настоящей работы являлось изучение влияния дипольных группировок ПДФ на ано-

мальный транспорт носителей заряда вдоль границы раздела полимер/полимер.

Для проверки гипотезы о влиянии боковых ФГ, обладающих большим дипольным моментом ($\sim 4\text{Д}$), на формирование области с высокой проводимостью на границе раздела двух полимерных пленок была изучена взаимосвязь между концентрацией ФГ в полимерной пленке и электропроводностью вдоль границы раздела. Концентрацию дипольных ФГ в полимерной пленке изменяли путем введения в нее разного количества относительно низкомолекулярного соединения 3,3-дифенил-4,4-дикарбоновой кислоты (ДДК), содержащей в своем составе фталидную группировку (рис. 2b).

Исследования указанных соединений методами квантовохимического моделирования (пакет для квантовомеханических расчетов Firefly, метод V3LYP/6-31+G(d)) показали, что нижняя незанятая молекулярная орбиталь (LUMO) локализована на фталидной группировке молекул, а верхняя занятая молекулярная орбиталь (НОМО) – на фенольных группах скелетной части молекулы. Дипольный момент также связан с распределением заряда в ФГ. Расчет подтвердил ранее высказанное предположение [14] о наибольшей вероятности захвата избыточного электрона на ФГ. При этом вероятность захвата в молекуле ДДК даже выше, чем у полидифениленфталида.

Растворы, из которых отливали пленки, содержали 5, 10, 20, 30 и 40 % массовой доли ДДК от массы сухого вещества в растворе. Экспериментальные образцы представляли собой многослойную структуру, схематично представленную на рис. 3. Последовательность операций изготовления образца была следующей. Первая полимерная пленка формировалась на поверхности очищенной полированной стеклянной подложки методом центрифугирования из раствора смеси ПДФ + ДДК с различным содержанием ДДК. Остатки растворителя удалялись из пленки путем последовательной сушки сначала на воздухе при комнатной температуре в течение 30 мин, а затем в течение 40 мин при температуре 150 °С. Потом через теньевую маску методом вакуумного термодиффузионного напыления на поверхности полимерной пленки осаждались металлические электроды. Материал электродов – медь. Расстояние между электродами 30 мкм. Их ширина 1 мм, толщина 30–40 нм. Последним этапом было нанесение второго полимерного слоя с соблюдением всей последовательности технологических операций, описанных выше. Толщины каждого из слоев составляли около 300 нм.

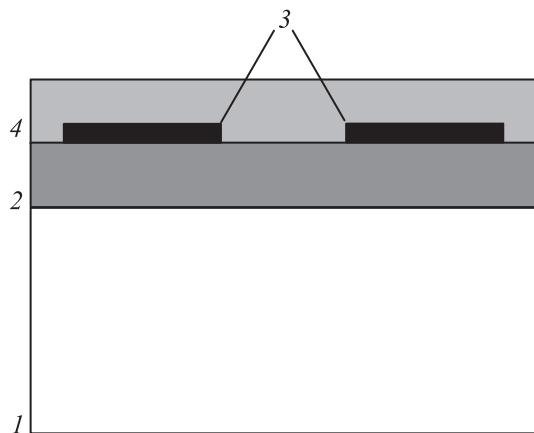


Рис. 3. Схематичное изображение структуры экспериментального образца: 1 – стеклянная подложка; 2 – первая (нижняя) полимерная пленка (толщина ~ 300 нм); 3 – медные электроды (расстояние между электродами 30 мкм, ширина 1 мм, толщина 30–40 нм); 4 – вторая полимерная пленка (толщина ~ 300 нм)

Типичные вольт-амперные характеристики (ВАХ) экспериментальных структур, измеренные двухзондовым методом, представлены на рис. 4.

Анализ ВАХ показал, что с увеличением концентрации ДДК в первой пленке происходит рост проводимости вдоль границы раздела. Максимальная проводимость соответствовала концентрации введенной ДДК 20 %. Дальнейшее увеличение концентрации вело к уменьшению проводимости. Было бы естественным предположить, что введение ДДК в полимерную пленку приводит к увеличению ее проводимости. Вместе с тем было установлено, что введение ДДК в полимерную пленку практически не влияет на ее объемную проводимость. Увеличение электропроводности вдоль интерфейса, по-видимому, можно объяснить предполагаемым увеличением концентрации фталидных группировок в области границы раздела пленок. Однако данный подход не объясняет наличия экстремума на зависимости проводимости от концентрации ДДК.

Одним из объяснений такого поведения проводимости может быть рост дефектности полимерной пленки при увеличении содержания примеси (ДДК). Для проверки данной гипотезы были проведены исследования морфологии поверхности пленок с различной концентрацией ДДК методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Для АСМ-исследований была изготовлена серия полимерных пленок с массовой долей ДДК от 0 до 80 %. Раствор полимера в циклогексаноне имел концентрацию 3.5 вес. % содержания сухого вещества.

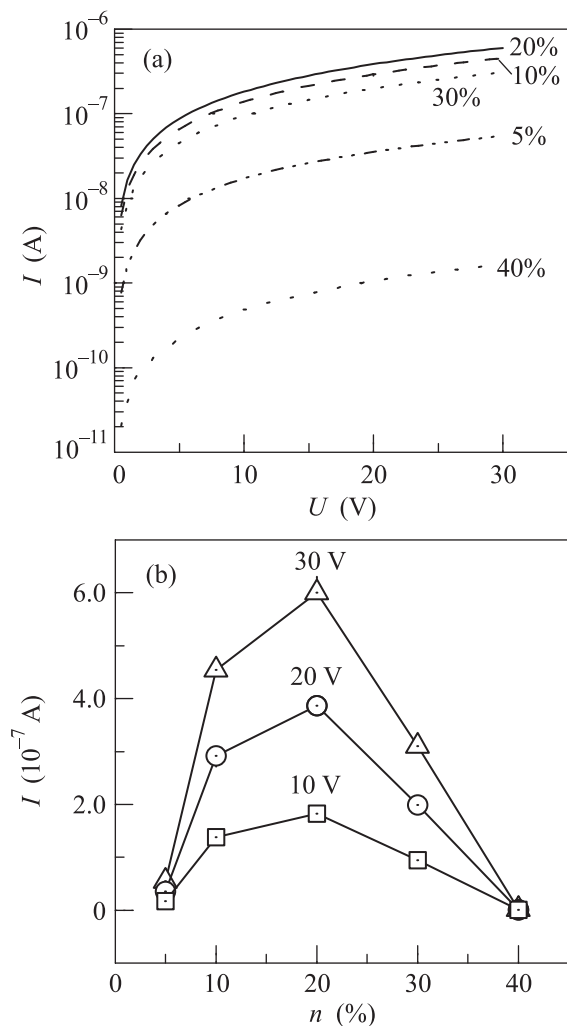


Рис. 4. Результаты измерений: (а) – вольт-амперные характеристики (ВАХ) измеренные вдоль интерфейса полимер/полимер, с различным содержанием добавки (ДДК) в нижнем слое. (б) – Зависимость величины тока, протекающего вдоль интерфейса, от концентрации добавки в первом слое, при одинаковых значениях напряжений на электродах

Пленки отливались методом центрифугирования на подложки из полированного кремния с естественно окисленной поверхностью. Локальная среднеквадратичная шероховатость поверхности подложки R_q находилась в пределах 0.2–0.3 нм. На рис. 5 представлены АСМ-изображения поверхностей пленок ПДФ без содержания ДДК (а) и с 50-процентным содержанием ДДК (б).

На рис. 6 представлена зависимость шероховатости поверхности R_q пленок ПДФ от массовой доли ДДК. Если провести линейную аппроксимацию полученной зависимости, то можно условно выделить три участка. При малых концентрациях (до

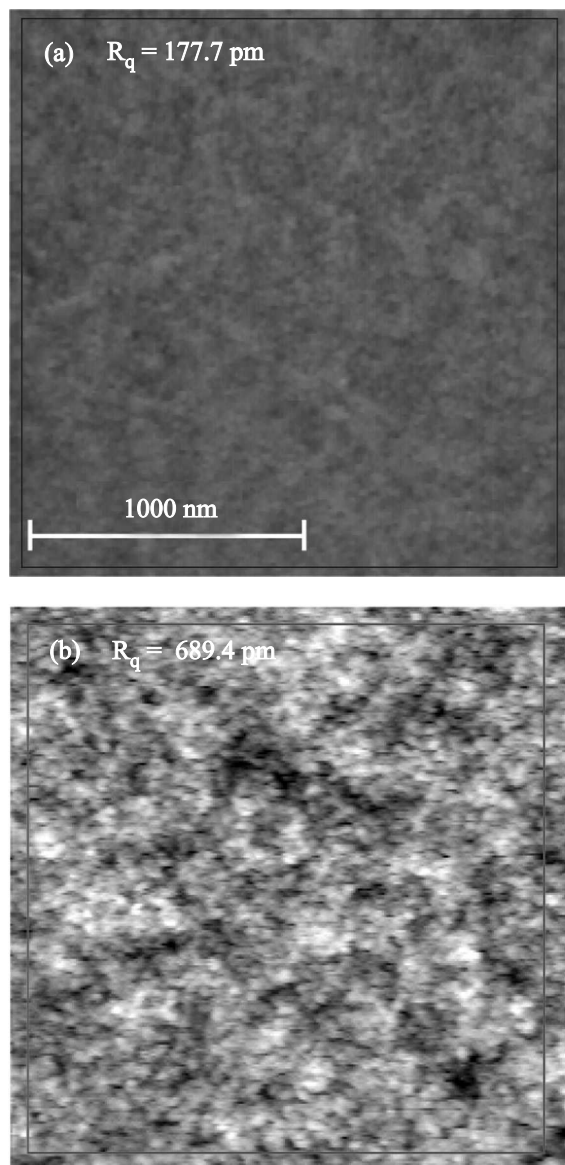


Рис. 5. Типичные АСМ изображения поверхностей пленок при содержании ДДК в полимере: (а) – 0%; (б) – 50%. Справа от изображений представлены результаты анализа средней квадратичной шероховатости поверхности пленок

20%) изменения шероховатости полимерной пленки не происходит. При более высоких концентрациях регистрируется увеличение шероховатости в 2.5 раза при изменении концентрации от 30 до 50%. Далее прирост шероховатости уменьшается, и при изменении концентрации на 30% она возрастает в 1.3 раза. Можно предположить, что именно дефектность нижней пленки вызывает уменьшение проводимости вдоль интерфейса полимер/полимер.

Установленную связь между морфологией полимерной пленки и содержанием в ней ДДК можно

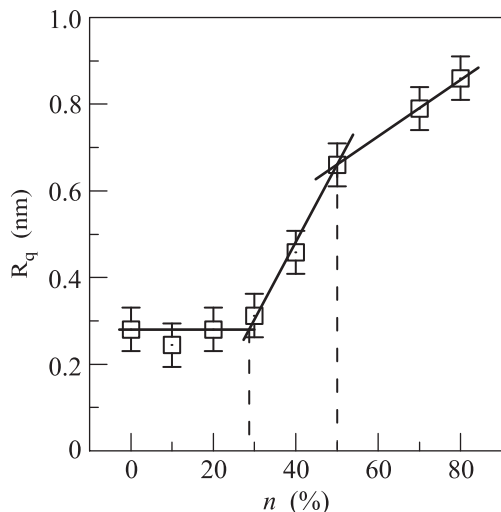


Рис. 6. Зависимость шероховатости поверхности пленок ПДФ от массовой доли ДДК

объяснить с точки зрения тривиального процесса консолидации молекул ДДК с последующей кристаллизацией внутри пленки по мере роста их концентрации.

Таким образом, возникновение на границе раздела двух полимерных пленок области с более высоким значением электропроводности может объясняться наличием спонтанной поляризации поверхностного слоя полимерной пленки по аналогии с механизмом “поляризационной катастрофы” [1] в пределах одного монослоя молекул. Взаимодействие в объеме, очевидно, является слабым из-за разупорядочения молекул. Для описания спонтанной поляризации в двумерных полимерных пленках, где движение диполей ограничивается вращением боковых групп вокруг оси скелетной части молекулы полимера, обычно используется модель Изинга [15]. При таком подходе случайные процессы не должны разрушать упорядочение, так как взаимодействие анизотропно и вращение диполей имеет одну степень свободы. Внесение же низкомолекулярной добавки до некоторой предельной концентрации увеличивает общую кристалличность пленки, включая и верхний упорядоченный

слой. Дальнейшее увеличение количества низкомолекулярного соединения приводит к изменению морфологии пленки, что сказывается на величине спонтанной поляризации на поверхности пленки.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России.

1. A. Ohtomo and H. Y. Hwang, *Nature* **427**, 423 (2004).
2. N. Reyren, S. Thiel, and A. D. Caviglia, *Science* **317**, 1196 (2007).
3. Z. Zhicheng and K. J. Paul, *Europhys. Lett.* **84**, 27001 (2008).
4. A. D. Caviglia, S. Cariglio, N. Reyren, D. Jaccard, T. Schneider, M. Gabay, S. Thiel, G. Hammerl, J. Mannhart, and J.-M. Triscone, *Nature* **456**, 624 (2008).
5. C. Cen, S. Thiel, G. Hammerl, C. W. Schneider, K. E. Andersen, C. S. Hellberg, J. Mannhart, and J. Levy, *Nature Mat.* **7**, 624 (456).
6. A. Kalabukhov, R. Gunnarsson, J. Borjesson, E. Olsen, T. Claeson, and D. Winkler, *Phys. Rev. B* **75**, 12 (2007).
7. H. P. R. Frederikse and W. R. Hosler, *Phys. Rev.* **161**, 822 (1967).
8. J. R. Kirtley and J. Mannhart, *Nature Mat.* **7**, 520 (2008).
9. H. Alves, A. S. Molinari, H. Xie, and A. F. Morpurgo, *Nature Mat.* **7**, 574 (2008).
10. R. M. Gadiev, A. N. Lachinov, R. B. Salikhov, R. G. Rakhmееv, V. M. Kornilov, and A. R. Yusupov, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 173305 (2011).
11. М. Ламперт, П. Марк, *Инжекционные токи в твердых телах*, Мир, М. (1973).
12. A. R. Tameev, A. N. Lachinov, R. B. Salikhov, A. A. Bunakov, and A. V. Vannikov, *Russian Journal of Physical Chemistry* **79**, 2266 (2005).
13. C. Chen, J. Wang, M. A. Even, and Z. Chen, *Macromolecules* **35**, 8093 (2002).
14. Б. Г. Зыков, Ю. В. Васильев, В. С. Фалько, А. Н. Лачинов, В. И. Хвостенко, Н. Г. Гилева, *Письма в ЖЭТФ* **64**, 402 (1996).
15. L. Onsager, *Phys. Rev.* **15**, 537 (1944).