

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОМ КОМПОЗИТЕ ПОЛИПАРАКСИЛИЛЕН – СЕРЕБРО

И.А. Богинская, асп., *А.В. Гусев, м.н.с., *А.В. Дорофеев, н.с.,
В.Г. Зиновьев, доц., *К.А. Маилян с.н.с., **С.А. Озерин, с.н.с.,
**А.В. Пebaлк, вед.н.с., *И.А. Рыжиков, зав. лаб., *М.В. Седова, с.н.с.
кафедра Материалов микро-, опто-, наноэлектроники МИТХТ им. М.В. Ломоносова
*Институт теоретический и прикладной электродинамики РАН
**Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова
e-mail: cokher@mail.ru

Измерены и проанализированы спектры катодолюминесценции металлополимерного композита полипараксилилен-серебро, исследована зонная структура композита, рассчитана плотность состояний и ширина запрещенной зоны, предложена модель переноса энергии в полимерной матрице.

Cathodoluminescence spectra of polyparaxylylene – silver metallopolymeric composite were measured and analyzed. The band structure of the composite was investigated. The density of states and band gap were calculated. A model of energy transfer in the polymer matrix was suggested.

Ключевые слова: металлополимерный композит полипараксилилен-серебро, аморфный широкозонный полупроводник, энергетическая структура.

Key words: polyparaxylylene – silver metallopolymeric composite, large band amorphous semiconductor, energy structure.

Введение

Перспективность применения металлополимерных композитов, содержащих наноразмерные частицы серебра, подтверждена многими исследованиями [1]. Эти материалы относятся к новому классу искусственно получаемых материалов с заданной структурой и связанными с ней новыми оптическими, сенсорными и каталитическими свойствами. Однако природа электронных взаимодействий между матрицей и кластерами серебра еще не установлена, тогда как ее знание поможет объяснить обнаруженные свойства материала и предсказывать их в дальнейшем.

Для определения электронной структуры полупроводников и диэлектриков широко применяется метод анализа спектров испускания [2]. Поэтому с целью получения прямой информации о плотности состояний в металлополимерном композите полипараксилилен–серебро (ППК – Ag) и типе взаимодействий металлополимер, а также образующихся в исследуемом композите энергетических состояний и их природе, нами впервые были измерены спектры катодолюминесценции (КЛ) ППК-Ag и выполнен их анализ. Особенности выбранного объекта состоят в том, что полимерная матрица проявляет свойства неупорядоченной структуры с ближним порядком типа аморфного полупроводника с широкой запрещенной зоной [3], стабилизирующей серебряные кластерные частицы. Эти частицы могут быть описаны в терминах аморфных некристаллических веществ. С такой точки зрения композит никогда не рассматривался, хотя подобный подход способен объяснить оптические и электрофизические свойства композита. Частицы серебра в

композите не образуют химических связей с полимером, поэтому серебро можно рассматривать как совокупность сбалансированных в пространстве кластеров малых размеров.

Из литературных данных [4, 5] известно о возможности катодолюминесценции островковых пленок серебра и квантовых точек серебра. Однако механизм переноса энергии по структуре ППК-Ag с учетом наличия π -связей в матрице, которые не являются чередующимися, и малых частиц серебра с квантовыми свойствами и развитой поверхностью исследован недостаточно. Сегодня существует достаточно полная теория, описывающая механизмы переноса энергии в полимерных полупроводниках в излучательном и безызлучательном режимах [6], описывающая процессы в полимерных цепях с сопряженными π -связями. Излучательные свойства ряда полимеров подробно изучены также в [7], однако сведения о полипараксилилене и композитах, содержащих полимер ППК как матрицу с включениями металла нанометрового размера, ограничены.

Отсюда цель настоящей работы – выявить зонную структуру металлокомпозита полипараксилилен – серебро на основании анализа спектров катодолюминесценции и предложить модель переноса энергии в полимерной матрице.

Экспериментальная часть

Металлополимерный композит полипараксилилен – серебро с различной объемной долей серебра получали методом криохимического синтеза за счет пиролитического разложения прекурсора парациклофана и испаренного из эффузионной ячейки Кнудсена серебра, одновременно осажденных на кремниевую подложку в вакууме. Управление содержанием се-

ребра осуществляли вариацией температуры испарения порошка металла. Как было установлено ранее [8], в полученном материале малые кластеры серебра нанометрового размера распределены в пространстве между полимерными глобулами. Подробно структура композита изучена нами в работе [9] методами просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа и малоуглового рентгеновского рассеяния [9]. Там же описаны электрофизические свойства композитов и показано, что они обладают полупроводниковым типом проводимости.

Спектры катодолуминесценции композитов ППК-Ag с концентрацией серебра 0, 2, 6, 9, 13% об. на кремниевой подложке измеряли на растровом электронном микроскопе Quanta FEI 200, оснащённом специальным модулем для измерений катодолуминесценции CromaCL (Gatan), схема измерения показана на рис. 1.

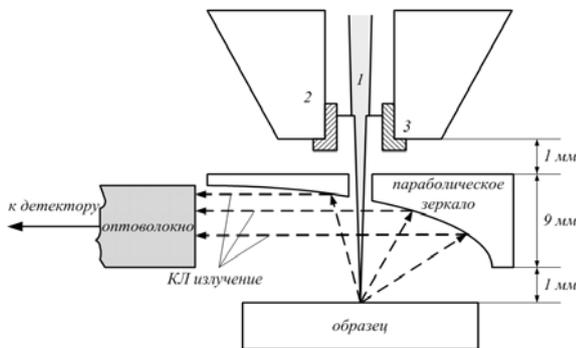


Рис. 1. Схема измерений катодолуминесценции: 1 – электронный пучок, 2 – объективная линза, 3 – платиновая диафрагма.

Ускоряющее напряжение электронного пучка – 30 кВ; ток пучка – 0.6 нА; диаметр пучка – порядка 100 – 300 нм. Детектор USB

4000 излучения входит в состав модуля КЛ CromaCL (Gatan).

Спектры регистрировали при сканировании электронным пучком по области порядка 600×600 мкм с разрешением 512×442 пикселя; скорость развертки (время стояния электронного пучка в точке) – 50 нс; время выдержки спектрометра – 30 с; количество повторов – 10.

Результаты и их обсуждение

Согласно литературным данным [10, 11], при возбуждении цепи полимера полипараксилилена основным возбужденным состоянием является мономерное звено. Миграция возбужденного состояния в полипараксилилене, в отличие от истинно сопряженных полимеров, происходит не вдоль цепи, а только поперек. Существует мнение, что в полимерных цепях могут существовать следующие структурные несовершенства, которые создают энергетические состояния, участвующие в процессах излучательной рекомбинации и отображаемые в спектрах испускания:

- гетеролитический обрыв цепи на группе $-CH_2-$ с отсутствием электронов или с парой электронов. В этом случае появляются два состояния: катион $-CH_2^+$ и анион $-CH_2^-$;
- обрыв цепи по метильной группе $-CH_3$;
- ненасыщенная делокализованная π -связь в ароматическом кольце, образованная шестью π -электронами, может принимать электрон и образовывать анионный резонанс $-C_6H_4^-$.

Предложена следующая схема переноса энергии между мономерными звеньями ППК, приведенная на рис. 2 [11, 12]:

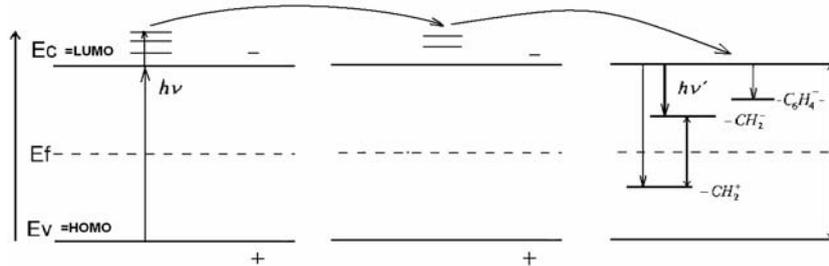


Рис. 2. Энергетическая схема ППК, иллюстрирующая процессы переноса энергии и излучения в ППК между мономерными звеньями.

Схема основана на теории переноса энергии и миграции возбужденных состояний по мономерным звеньям полимера, содержащего π -связи с учетом их несопряженности для ППК. На схеме стрелками показан перенос энергии и миграция возбужденного состояния между мономерными звеньями полимерных цепей.

ППК-Ag характеризуется наличием зонной структуры с запрещенной зоной, в которой присутствуют локализованные состояния, образованные дефектами полимерной цепи с находящимся на них зарядом, так называемые поляроны.

Спектры катодолуминесценции (КЛ) ППК и ППК-Ag приведены на рис. 3.

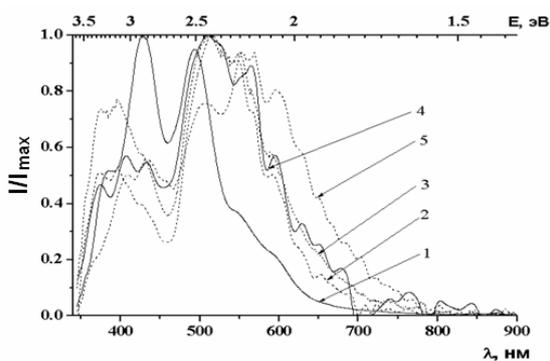


Рис. 3. Нормированные спектры катодолюминесценции чистого ППК и композитов ППК–Ag с различным содержанием серебра (% об.): 1 – ППК; 2 – 2; 3 – 6; 4 – 9; 5 – 13.

Как видно из рис. 3, спектр КЛ чистого полимера представляет собой совокупность пяти пиков испускания, соответствующих рекомбинации носителей из синглетных возбужденных состояний, присущих данному материалу, и по характеру и диапазону испускания схож с описанными в литературе спектрами испускания для полимеров класса полиариленов, например, полифениленвинилена, бензола и его производных [12].

Из спектров КЛ для ППК-Ag видно уменьшение интенсивности испускания с увеличением содержания серебра.

При введении серебра в полимер происходит заметное изменение формы спектров. По виду спектры с серебром можно разделить на 2 группы: с концентрацией серебра 2 и 6% об. и с концентрацией серебра 9 и 13% об. Уширение пиков испускания в композите по сравнению с ППК объясняется уменьшением времени жизни носителей заряда в возбужденном состоянии из-за роста роли фоновых взаимодействий [12]. Уширение можно оценить как $\Delta \nu \approx 2/\tau$, то есть в виде обратно пропорциональной зависимости от времени жизни носителей. Смещение пиков испускания в композите в длинноволновую область по сравнению со спектром ППК объясняется ростом степени делокализации состояний в полимерной цепи, а также многоэлектронными эффектами в цепи полимера, что называется перенормировкой запрещенной зоны [12]. Усложнение спектров испускания ППК-Ag есть следствие переходов с участием состояний кластеров серебра или с участием дефектов в матрице, появление которых вызвано наличием малых частиц серебра в структуре. Крайний пик в спектре чистого полимера с максимальной энергией соответствует переходу зона-зона. Остальные пики обусловлены рекомбинацией полярон-разрешенная зона, полярон-полярон в соответствии со схемой на рис. 2.

Из ранее проведенных рентгеноструктурных исследований известно [9], что размер

серебряных частиц меняется с изменением концентрации металла в композите, как показано на рис. 4.

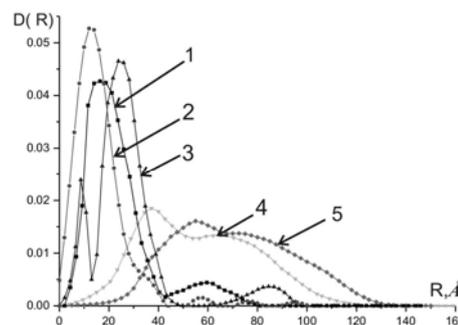


Рис. 4. Графики распределения частиц серебра по размерам в композите ППК-Ag в зависимости от концентрации серебра (% об.): 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 12.

Исходя из распределения частиц по размерам, композиты можно разделить на 3 группы. При концентрациях серебра до 4% об. средний размер частиц составляет 1-2 нм, и их распределение, $D(R)$ унимодально. Такие частицы должны обладать квантовыми свойствами. У частиц большего размера квантование отсутствует. При концентрации 8% об. преобладают частицы размером 3-4 нм. Это переходная концентрация между большими и малыми частицами. При больших концентрациях, 10-12% об., присутствуют большие частицы размером 10-12 нм одновременно с частицами с меньшим размером, 4 нм, распределение $D(R)$ при этом бимодально. Размер серебра должен определять тип интерфейса матрица-металл и, соответственно, его свойства, что связано со степенью развитости поверхности и поверхностных состояний кластера. Данный факт обуславливает вид спектров и механизмы переноса энергии и заряда. Возможно, что часть пиков в спектрах испускания принадлежит переходам с участием квантовых уровней кластеров серебра [13], а часть малоатомных кластеров может образовывать комплексы с полимером без образования химической связи и давать свои характерные переходы, однако их концентрация в композите незначительна.

Уменьшение интенсивности КЛ связано с уменьшением вероятности испускания и с поглощением испускаемого света металлом [14]. Интенсивность испускания при содержании серебра 9% об. минимальна. При данной концентрации меняется вид кластеров и характер их взаимодействия друг с другом. При этом количество кластеров большого размеров, ведущих себя как объемное серебро, мало, преобладают кластеры среднего размера, 3-4 нм, с максимально развитой поверхностью, не являющиеся квантовыми точками и не способные к участию в излучении.

Серебро в композите может способствовать созданию следующих энергетических состояний:

- выступать донором электронов в полимерную цепь на ароматическое кольцо с образованием аниона $-C_6H_4^-$ и на радикалы $-CH_2^+$ с образованием анионов $-CH_2^-$;
- создавать свои переходы, будучи квантовой точкой или образуя комплексные соединения с мономером;
- способствовать образованию полимера с более короткой длиной цепи и уменьшением доли кристаллического полимера, что приводит к увеличению концентрации полярных состояний.

Из спектров катодолюминесценции нами определена величина запрещенной зоны (E_g) для композитов с разной концентрацией серебра и чистого ППК. Полученные величины показаны на рис. 5.

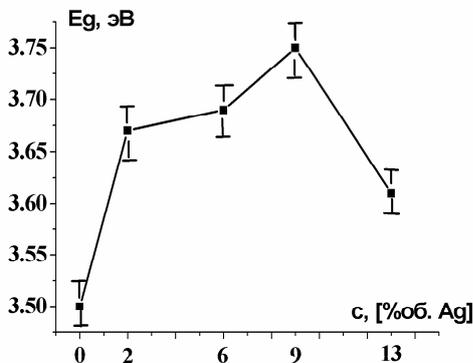


Рис. 5. Изменение ширины запрещенной зоны ППК-Ag в зависимости от содержания серебра.

Величина E_g изменяется немонотонно с максимумом для концентрации серебра 9% об. Ширина запрещенной зоны определяется зонной структурой полимера, а изменение ширины запрещенной зоны обусловлено влиянием введенного серебра в матрицу. Серебряные кластеры влияют на процесс полимеризации и, как следствие, на среднюю длину олигомерной цепи. Именно она определяет энергию наивысшего занятого состояния и наименьшего свободного состояний, расстояние между которыми является запрещенной зоной в материале. Введение серебра способствует образованию большего количества центров зародышеобразования полимера и укорочению цепей. Максимум запрещенной зоны при 9% об. Ag объясняется структурными особенностями серебряных частиц для данной концентрации, заключающимися в сосуществовании одновременно больших частиц размером > 4 нм и малых частиц размером до 4 нм, особым образом расположенных в пространстве композита, и образующих надструктуру с особыми свойствами. Их изучение требует применения оптических

методов исследования: измерений светорассеяния и эллипсометрических измерений и выходит за рамки настоящей работы.

Как отмечалось ранее, из спектров испускания может быть рассчитана плотность состояний в композите [11]. Согласно [11], спектральная мощность излучения пропорциональна вероятности переходов и плотности состояний носителей заряда с поправкой на поглощение серебром и на влияние окружающей среды на испускание, полученной из термодинамических соображений в виде коэффициента.

Мощность W связана с интенсивностью I излучения:

$$W(\nu) = \int I(\nu, \Omega) d\Omega, \text{ где } \Omega - \text{ телесный угол}$$

Мощность спонтанного излучения при переходе $m \rightarrow n$ равна:

$$dW_{mn} = A_{mn} h dN_m \nu_{mn},$$

где A_{mn} – вероятность излучения

$$A_{mn} = \frac{8\pi}{c^2} \frac{g_k}{g_i} \int \nu^2 \varepsilon(\nu) d\nu \Theta(\nu),$$

где ν – частота, g_i, g_k – статистический вес, $\varepsilon(\nu)$ – коэффициент экстинкции, $\Theta(\nu)$ – коэффициент, учитывающий воздействие среды на спектр люминесценции, n – коэффициент преломления среды.

$$\Theta = n \frac{(2n^2 + 1)^2}{9n^4}$$

Ранее проведенные измерения эллипсометрических параметров образцов композита, проведенные на спектроаналитическом комплексе САГ-2000, и измерения пропускания и отражения, проведенные на спектрофотометре Cary Varian, позволили определить коэффициенты преломления и экстинкции [15], используемые в расчете.

На рис. 6 а-е приведены результаты расчета плотности состояний в композите и чистом ППК.

Плотность состояний максимальна при концентрации серебра 2% об. и постепенно уменьшается до 9% об. серебра. При дальнейшем росте объемной доли серебра до 13% об. плотность состояний увеличивается. Уменьшение плотности состояний до концентрации 9% об. объясняется уменьшением количества активных мелких кластеров серебра по сравнению с 2% об.

Минимальное испускание и минимальная плотность состояний при содержании серебра в композите 9% об. объясняется, с одной стороны, уменьшением числа квантованных частиц, что показано на графиках распределения частиц по размерам, и, с другой – ростом количества поглощающей фазы серебра. При росте кон-

центрации металла до 13% об. размер частиц серебра растет, но концентрация больших частиц уменьшается, одновременно увеличи-

вается число квантованных частиц, что приводит к росту плотности состояний.

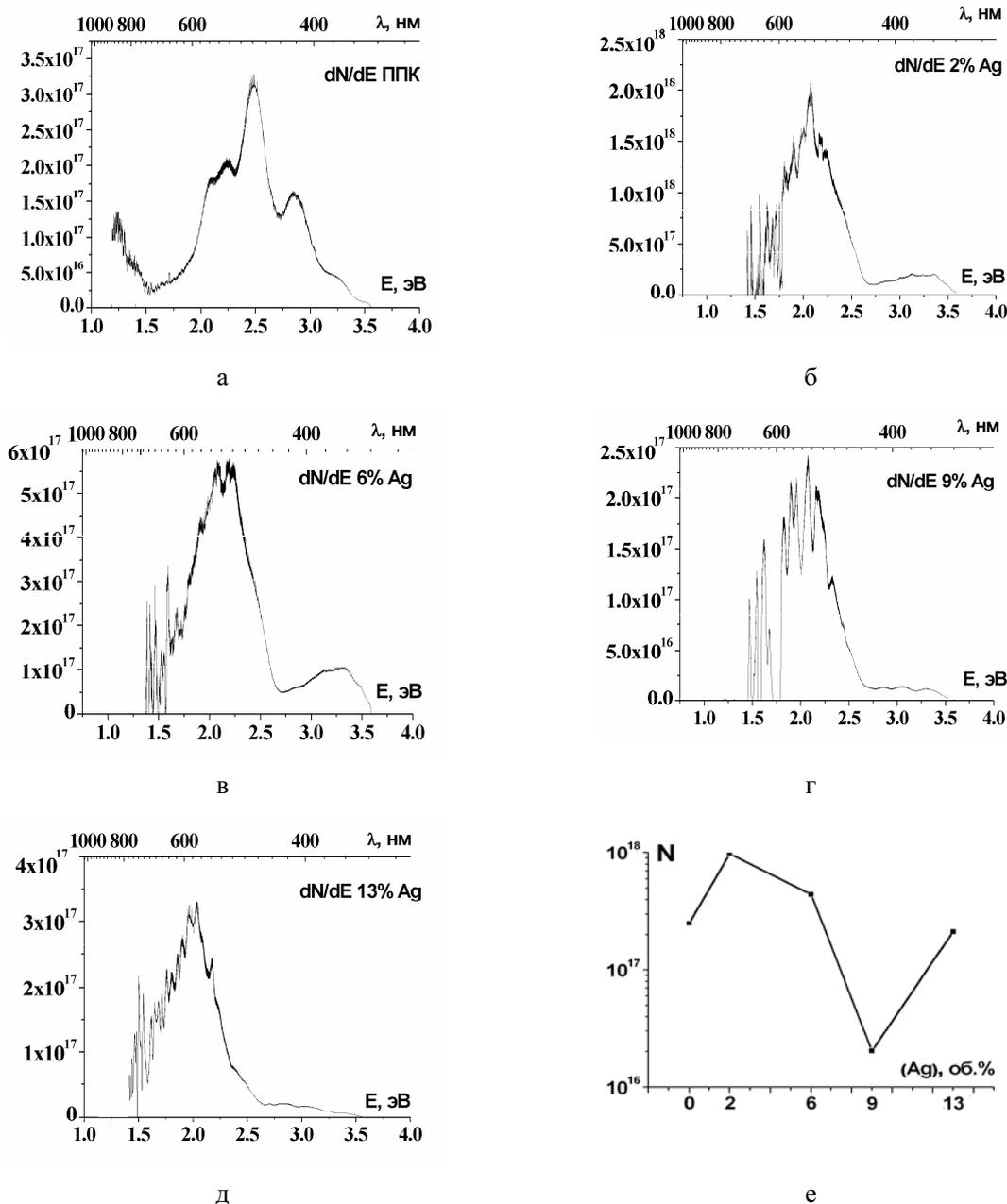


Рис. 6. Плотность состояний в композитах ППК-Ag (а-д) и интегральная плотность состояний (е).

Сложность графиков плотности состояний ППК-Ag объясняется влиянием наночастиц серебра на структуру матрицы в результате появления дополнительных энергетических состояний. Они определяют существование новых пиков в спектре испускания композита по сравнению с чистым ППК либо за счет образования нового типа полярона с участием валентного электрона серебра, либо за счет переходов в квантовой частице серебра. В запрещенной зоне имеется ненулевая плотность состояний, что характерно для аморфных материалов с широкой запрещенной зоной.

Выводы

1. Показана возможность использования метода катодоллюминесценции для изучения энергетической структуры металлополимерных композитов. Выявлено, что введение серебра в полимерную матрицу меняет вид спектров катодоллюминесценции. С ростом концентрации металла уменьшается средняя длина олигомерной цепи в полимере и увеличивается число свободных радикалов. Число зарядовых состояний растет. Это приводит к смещению пиков излучения с увеличением концентрации серебра и усложнению вида спектров испускания композита.

2. Показана связь между изменением вида спектров катодоллюминесценции композита ППК-Ag и распределением по размерам частиц металла в матрице в зависимости от концентрации. Установлено, что размер частицы и взаимодействие между собой частиц разного размера определяет ее излучательные свойства. Показано, что введение серебра в полимерную матрицу приводит к уменьшению интенсивности катодоллюминесценции из-за поглощения композитной металлополимерной средой.

3. Образующий матрицу полимер можно рассматривать в рамках теории зонной структуры аморфных широкозонных полупроводниковых материалов. Наличие в спектре испускания чистого ППК дискретных пиков говорит о существовании в запрещенной зоне нескольких энергетических состояний;

4. Частицы серебра в полимерной матрице являются инжекторами электронов для образования зарядовых поляронных состояний. В случае, когда частицы серебра имеют размер порядка 2 нм, они ведут себя как квантовые

точки с дискретными уровнями, что проявляется в усложнении спектров катодоллюминесценции, тогда как при больших размерах квантовые свойства отсутствуют.

5. На основе спектров испускания рассчитана плотность состояний ППК и композита ППК-Ag. Определена зависимость изменения ширины запрещенной зоны композита от концентрации металла.

6. Наличие области концентрации Ag 9% об., в которой наблюдается максимум величины запрещенной зоны, минимум интегральной интенсивности КЛ и минимум интегральной плотности состояний ППК-Ag, позволяет определить ее как особую точку, обусловленную размерными особенностями кластеров частиц серебра.

Авторы благодарят ЦКП МФТИ за проведенные измерения спектров катодоллюминесценции.

Работа поддержана грантами РФФИ: 10-02-90466-Укр_а; 10-02-91750-АФ_а; 11-02-92475-МНТИ_а.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н. ГПП-синтез поли-*n*-ксилилен-металл (полупроводник) нанокпозиционных материалов для химических сенсоров // Рос. нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1-2. С. 58–70.
2. Гусев А.В., Маилян К.А., Пибалк А.В., Рыжиков И.А., Чвалун С.Н. Перспективы применения наноструктурированных полимерных и наноккомпозитных пленок на основе поли-*n*-ксилилена для микро-, опто- и наноэлектроники // Радиотехника и электроника. 2009. Т. 54. № 7. С. 875–886.
3. Богинская И.А., Гусев А.В., Маилян К.А., Озерин С.А., Пибалк А.В., Рыжиков И.А., Седова М.В., Чвалун С.Н. Структура и электропроводность пленочных металлополимерных наноккомпозитов полипараксилилен - серебро // Радиотехника и электроника. 2011. Т. 56. № 1. С. 1–7.
4. Федоров А.В., Рухленко И.Д., Баранов А.В., Кручинин С.Ю. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек. – СПб.: Наука, 2011. 263 с.
5. Накаряков А.С., Лачинов А.Н., Пономарев А.Ф., Цеплин Е.Е., Антипин В.А. Оценка энергетического распределения ловушечных состояний в полимерных пленках // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 12. С. 2397–2402.
6. Петров Ю.А. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. 368 с.
7. Drachsel W., Adelt M., Nilius N., Freund H.-J. Cathodoluminescence of small silver particles on Al₂O₃/NiAl(110) // J. Electron Spectroscopy & Related Phenomena. 2002. V. 122. P. 243–249.
8. Походенко В.Д., Губа Н.Ф. Фотофизические свойства полимеров с системой сопряженных связей и их использование в процессах преобразования световой энергии // Теор. и эксперим. химия. 1994. Т. 30. № 5. С. 241–307.
9. Allen N.S. Handbook of photochemistry and photophysics of polymeric materials. – New Jersey: John and Willey Sons Inc., 2010. 690 p.
10. Barford W. Electronic and optical properties of conjugated polymers. – Oxford: Clarendon Press, 2005. 263 p.
11. Sariciftci N.S. Primary photoexcitations in conjugated polymers: Molecular exciton vs. semiconductor band model. – Singapore: World Scientific, 1998. 640 p.
12. Журавлева Т.С., Иванова О.П., Криничная Е.П., Мисуркин И.А., Титов С.В., Завьялов С.А., Григорьев Е.И. Фотопроводимость пленок наноккомпозитов поли-*n*-ксилилен+CdS в широком интервале температур // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 8. С. 75–82.
13. Арсеньева-Гейль А.Н. Внешний фотоэффект с полупроводников и диэлектриков. – М.: Гос. изд-во тех.-теор. лит-ры, 1957. 226 с.
14. Паркер С. Фотоллюминесценция растворов. – М.: Мир, 1972. 357 с.
15. Кизель В.А. Практическая молекулярная спектроскопия. – М.: МФТИ, 1998. 248 с.
16. Afanas'ev K., Boginskaya I., Baikov B., Gysew A., Mailyan K., Ryzhikov I., Chvalyn V. Optical properties of polyparaxylylene-silver, an advanced optical material // Abstracts of the XII Int. Conf. of Young Scientists «SPO-2011». – Kiev, 2011. P. 224–225.