

УДК 538.935

DOI: 10.31040/2222-8349-2022-0-1-15-20

**ДИПОЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ ОБЛАСТИ ВДОЛЬ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ПММА/ПММА**

© А.Н. Лачинов, Г.Р. Алтыншина, Г.Ш. Байбулова

Посвящена экспериментальному исследованию электрической проводимости вдоль границы раздела полиметилметакрилат/полиметилметакрилат, а также изучению надмолекулярной организации полимерной пленки методом теории функционала плотности. Исследовано влияние концентрации дипольных моментов на проводимость системы полимер/полимер. Концентрация дипольных групп на границе раздела пленок изменялась путем введения в полимерную матрицу низкомолекулярного допанта с большим дипольным моментом. Обнаружено сильное влияние концентрации дипольных группировок на электропроводность вдоль интерфейса. Исследования проводились методом измерения вольтамперных характеристик по двухзондовой схеме. Интерпретация полученных результатов проведена в рамках инжекционной модели токов ограниченных объемным зарядом. Проведена оценка электрофизических параметров носителей заряда – концентрации и подвижности. Анализ полученных результатов позволил предположить, что вдоль границы раздела ПММА/ПММА формируется новое электронное состояние типа квазидвумерного электронного газа. Квантово-химические исследования позволили установить, что энергетически наиболее выгодными конфигурациями ПММА являются линейная синдиотактическая и спиральная синдиотактическая.

Ключевые слова: дипольные эффекты, дипольный момент, граница раздела, полиметилметакрилат, полимер, квантово-химические расчеты, метод Хартри-Фока.

Недавние открытия свидетельствуют о том, что сверхпроводимость может возникать на стыке двух разных материалов. Наибольший интерес представляют гетероструктуры, компоненты которых в объемной или однофазной тонкопленочной форме являются диэлектриками. Повышенное внимание к таким структурам прежде всего связано с тем, что комплекс ионных структур и конкретных взаимодействий вдоль границы раздела активизируют новые электронные состояния, которые не всегда стабильны как в объемной фазе.

В работе [1] впервые сообщалось об обнаружении высокой проводимости с подвижностью носителей заряда  $\mu = 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  вдоль интерфейса двух перовскитов  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ . Результаты этих работ вызвали большие дискуссии по поводу причины возникновения высокопроводящего состояния. На данный момент существуют несколько гипотез, объясняющих такое состояние: кислородные вакансии в кристалле  $\text{SrTiO}_3$  [2], полярная природа  $\text{LaAlO}_3$  [1]

и физическое смешивание [3]. В том случае, когда проводящий слой возникает из-за полярности  $\text{LaAlO}_3$  и если толщина слоя  $\text{LaAlO}_3$  выше некоторой критической толщины, то это может привести к «электронной реконструкции» [4]. Более подробный анализ этой системы, проведенный в работе [5] позволил авторам предположить, что движущей силой «электронной реконструкции» на границе раздела является так называемая «поляризационная катастрофа».

Похожие результаты были получены на интерфейсе двух органических диэлектриков ТТФ (tetrathiofulvalene) и TCNQ (7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) [6,7]. Они создают проводящий слой с высокой концентрацией носителей заряда, превышающее значение  $10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Как и в металлах, сопротивление проводящего слоя монотонно уменьшаются при понижении температуры. Alves и др. предполагают, что на границе раздела ТТФ-TCNQ молекулы ТТФ отдают электроны с верхней занятой орбитали (НОМО) нижней незанятой орбитали (ЛУМО) молекулы

ЛАЧИНОВ Алексей Николаевич – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: lachinov\_a@mail.ru

АЛТЫНШИНА Гузель Рафкатовна, Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: guzel\_alтынshina7@mail.ru

БАЙБУЛОВА Галия Шафкатовна, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: 102galiya102@rambler.ru

TCNQ. Так как взаимодействие между молекулами TTF и TCNQ слабое, авторы утверждают, что только молекулы на границе раздела принимают участие в этом переносе и проводимость на границе раздела TTF-TCNQ – это результат взаимодействия двух слоев с равным, но противоположным количеством зарядов.

Позднее аномальная проводимость с высокой подвижностью носителей зарядов была обнаружена вдоль границы раздела двух органических полимерных диэлектриков [8]. Электропроводность интерфейсного слоя достигала единиц  $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ , которая превышает объемную на 8–10 порядков, а подвижность носителей заряда при этом возрастает до  $1\text{--}10\cdot 10^{-2} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ . Авторы выдвинули гипотезу о формировании в области интерфейса между двумя диэлектрическими пленками полимеров слоя с квазидвумерным электронным газом. Аналогичные результаты недавно нами были получены на полиметилметакрилате (ПММА). Эти исследования показали, что граница раздела двух органических пленок ПММА также обладает высокой электропроводностью. Значения подвижностей заряда могут достигают значения  $140 \text{ см}^2/\text{Вс}$  [9].

Причиной данного исследования послужило следующее. Ранние исследования позволили установить, что на электрическую проводимость границы раздела полимер/полимер большое влияние оказывает концентрация дипольных групп [10]. В связи с этим целью данной работы явилось исследование влияния дипольных эффектов на электрофизические свойства интерфейса ПММА/ПММА и комплексное исследование надмолекулярной структуры тонких пленок ПММА, в которых в результате процессов самоорганизации возникают массивы квазиодномер-

ных электропроводящих структур. Квантово-химические исследования проводились полуэмпирическим методом AM1 и ограниченным методом Хартри-Фока (RHF/3-21 G(d)).

Объектом исследования явились пленки полиметилметакрилата (ПММА). Оптимизированная геометрия мономера ПММА представлена на рис. 1, а. Влияние дипольных моментов на электрофизические свойства области вдоль границы раздела пленок ПММА исследовали путем введения в полимерную матрицу низкомолекулярного соединения с большим дипольным моментом. В качестве допанта использовали 3,3-дифенилфталид-4',4"-дикарбоновую кислоту (ДДК). Структурная формула ДДК показана на рис. 1, б.

Пленки полимеров отливались методом центрифугирования из растворов в циклогексаноне (7%) с добавлением ДДК разной концентрации (0, 7.5, 15, 30%). Металлические электроды из меди (Cu) наносились методом вакуумного термодиффузионного напыления.

Для измерения были подготовлены образцы вида: полимер – металл – полимер. На предварительно очищенную стеклянную подложку наносился первый слой полимера методом центрифугирования, затем через специальную маску на поверхность полимерной пленки термодиффузионным методом в вакууме напылялись медные электроды. Расстояние между электродами примерно была равна 60 мкм. Затем на поверхность полученных образцов наносился второй слой полимера. Остатки растворителя удалялись из полимерной пленки путем выдержки образца сначала при комнатной температуре около 40 минут, а затем при температуре  $95^\circ\text{C}$  в течении 1 часа.

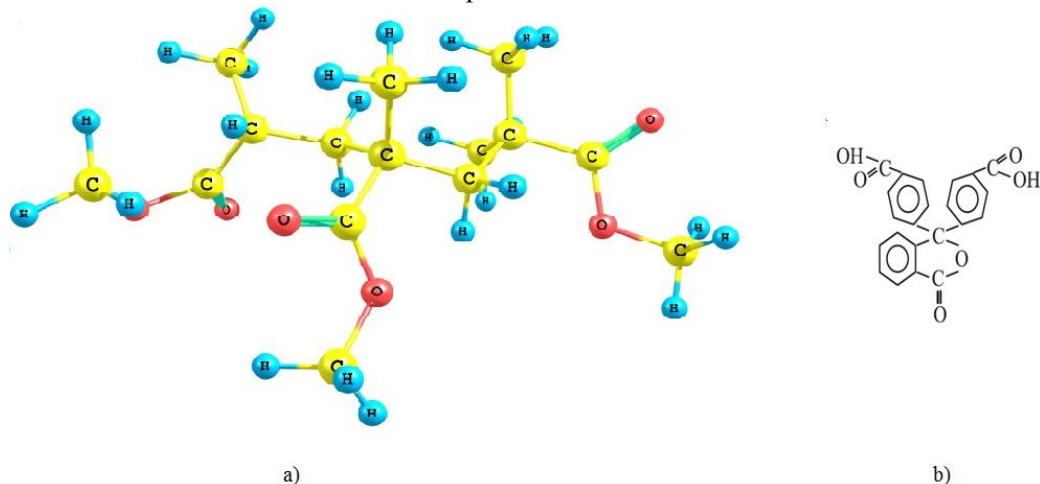


Рис. 1. Оптимизированная геометрия одного звена ПММА [6] (а) и структурная формула 3,3-дифенилфталид-4',4"-дикарбоновой кислоты (ДДК) (б)

В данной работе нами были рассмотрены три случая: в первых двух из них были допированы ДДК нижний и верхний слои, соответственно, а в третьем – оба слоя полимерной пленки, при этом концентрация ДДК в обоих слоях была одинакова. Концентрация низкомолекулярного допанта варьировалась от 7.5 до 30%. Также были подготовлены образцы с чистым ПММА, т.е. без допанта. Концентрация ПММА в циклогексаноне (ЦГН) была равна 7%.

Исследование электронных свойств проводили классическим двухзондовым методом измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) при комнатных условиях с помощью источника-измерителя Keithley 2400.

Для образцов были получены ВАХ, представленные на рис. 2. ВАХ всех образцов имеют нелинейный характер. Из рисунков видно, что с увеличением концентрации ДДК до 15 wt% ток в области границы раздела растет. Дальнейшее увеличение концентрации допанта приводит к уменьшению тока на границе раздела. Наивысшие значения электрического тока наблюдаются в образцах следующих конфигу-

раций: ПММА+ДДК/ПММА и ПММА+ДДК/ПММА+ДДК. В этих образцах ток достигает значений  $\approx 4.5 \cdot 10^{-7}$  А и  $\approx 8.75 \cdot 10^{-7}$  А соответственно при концентрации допанта 15wt%. Важно отметить, что ранее полученные максимальные значения тока на интерфейсе ПММА/ПММА в работе [9] превышают значения тока, полученные в этой серии экспериментов, почти на 2 порядка. Хотя процедура изготовления образцов аналогичная. Возможно, это связано качеством образцов, растворов или незначительными изменениями внешних условий.

Перестройкой этих графиков в логарифмических координатах можно выделить две линейные области, которые можно аппроксимировать степенными функциями типа  $I \sim U^n$ . При малых напряжениях зависимость  $I(U)$  имеет линейный характер, а при больших напряжениях эта зависимость степенная, т.е.  $n > 1$ . Подобные зависимости можно интерпретировать как проявление инжекционного механизма [11, 12]. Ранее аналогичные закономерности наблюдались при измерениях ВАХ вдоль границы раздела ПДФ/ПДФ и ПММА/ПММА [8, 9, 10].

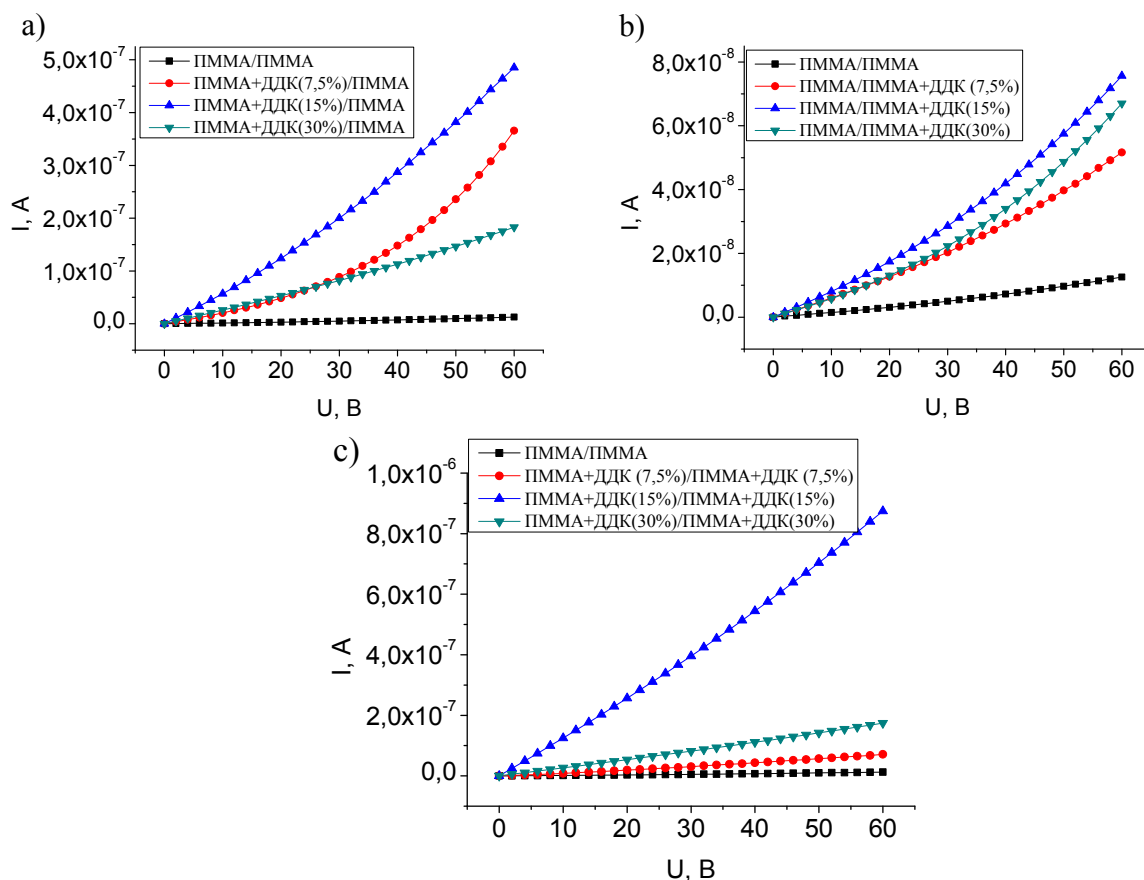


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики образцов: а – ПММА+ДДК/ПММА; б – ПММА/ПММА+ДДК; в – ПММА+ДДК/ПММА+ДДК

Представленные на рис. 2 результаты измерений свидетельствуют о том, что допирование пленок ПММА органическим соединением ДДК приводит к существенному увеличению проводимости вдоль границы раздела двух полимерных пленок. Однако во всех конфигурациях увеличение концентрации допанта выше 15wt% приводит к заметному снижению электропроводности на интерфейсе. Наивысшая проводимость достигается, когда допирование осуществляется в обоих полимерных слоях. Интересно то, что допирование верхнего слоя приводит к увеличению проводимости относительно недопированного образца, но всегда к меньшему значению по сравнению вариантом допированного нижнего слоя.

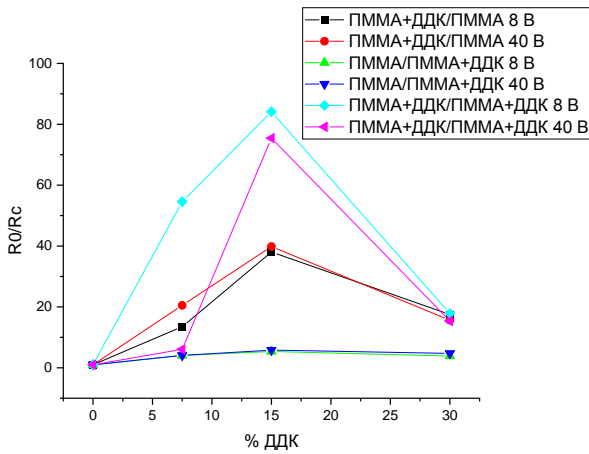


Рис. 3. Зависимость  $R_0/R_c$  от концентрации допанта при напряжениях 8 и 40 В, где  $R_0$  – сопротивление образца без допанта,  $R_c$  – сопротивление образца с допантом

Более наглядно это продемонстрировано на рис. 3, на котором показаны относительные изменения сопротивления в образцах с разной конфигурацией допирования. В образце с двумя допированными слоями сопротивление уменьшается почти 80 раз, при 15wt% допанта. А в структурах с нижним и верхним допированным слоями, эта величина уменьшается  $\sim 40$  и  $\sim 5$  раз, соответственно. При этом допирование верхнего полимерного слоя приводит к уменьшению скорости изменения сопротивления с увеличением концентрации допанта. Дальнейшее увеличение концентрации допанта до 30wt% приводит к резкому возрастанию сопротивления. Зависимости (рис. 3) построены для двух значений напряжения. Зависимости, соответствующие меньшему значению, отражают характер изменения концентрации собственных носителей заряда вдоль

границы раздела. При большем значении напряжения, при котором концентрация инжектированных носителей превышает концентрацию собственных носителей заряда, сопротивление заметно ниже при каждой концентрации допанта. Что естественным образом вытекает из сделанного выше предположения о наличии инжекционного механизма.

Оценки подвижностей носителей заряда, проведенные в рамках инжекционной модели, показали аномально большие значения этого параметра для такого типа материала в интервале  $10^{-1} - 50 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . Относительные изменения концентраций и подвижностей носителей заряда в зависимости от концентрации допанта представлены на рис. 4.

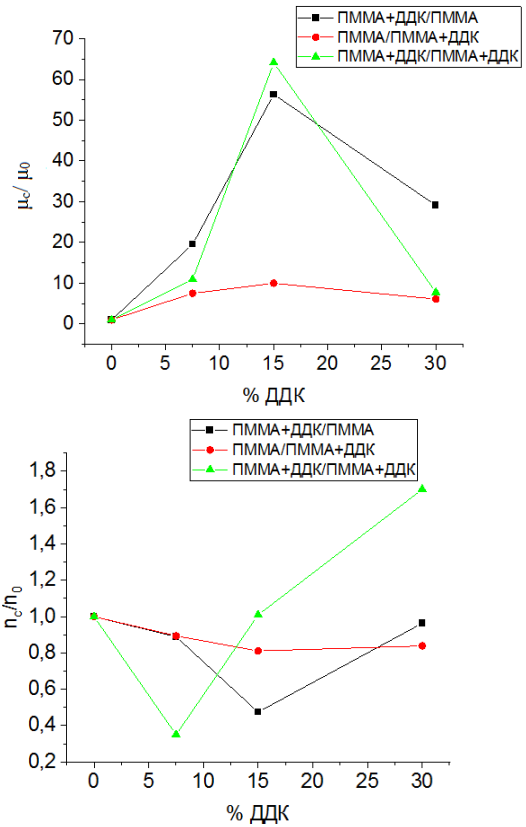


Рис. 4. Зависимости  $\mu_c/\mu_0$  и  $n_c/n_0$  от концентрации допанта

Концентрация носителей заряда изменяются незначительно. Это означает что изменение проводимости при введении молекулярного допанта не связано с увеличением концентрации носителей заряда. Изменение проводимости обусловлено в основном увеличением подвижности носителей заряда вдоль границы раздела полимер/полимер. Значительное увеличение проводимости вдоль границы раздела ПММА/ПММА при допировании слоев органическим соедине-

нием ДДК, по-видимому, связано с увеличением плотности дипольных группировок вдоль поверхностей полимерных пленок, образующих границу раздела. Молекула ДДК имеет в своем составе фталидную группировку с относительно большим дипольным моментом (~4 D). Очевидно, что часть молекул расположенная вблизи поверхности пленки будет ориентирована относительно поверхности так, чтобы дипольная группа была направлена по нормали к поверхности. Тем самым дополнительно увеличивая плотность дипольно поляризованных групп на поверхности. Это приводит, согласно модели, рассмотренной в [13], к увеличению поверхностной поляризации  $\Delta = (4\pi/\epsilon)nP_0\cos(\phi)$ , где  $n$  – поверхностная концентрация диполей,  $P_0$  – дипольный момент,  $\phi$  – угол направления дипольного момента относительно нормали к поверхности,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость. Очевидно, что  $\Delta$  зависит не только от величины дипольного момента, но его ориентации относительно плоскости поверхности и плотности диполей на поверхности.

В процессе поликонденсации могут образовываться молекулы с различной геометрической структурой. В связи с этим для анализа строения молекул были рассмотрены четыре возможных типа молекулярных структур, различающихся направлением угла между основной частью молекулы и ее концевыми группами (линейная или спиральная синдиотактическая и изотактическая конфигурации). Каждая из этих структур состояла из трех, шести, девяти, двенадцати и восемнадцати структурных единиц.

Результаты квантово-химического моделирования показывают, что в процессе геометрической оптимизации наблюдается переход линейной изотактической конфигурации в спиральную изотактическую. Спиральная синдиотактическая конфигурация стремится развернуться в линейную синдиотактическую. Наблюдаемые трансформации обусловлены стремлением молекулы принять наиболее выгодное положение с минимальной полной энергией.

Оценка энергетических характеристик показала, что энтальпии реакций всех рассматриваемых модельных систем являются отрицательными. Это свидетельствует о том, что все реакции являются экзотермическими, значит, образование таких систем является термодинамически выгодным. Таким образом, было установлено, что энергетически наиболее выгодными конфигурациями макромолекул являются

линейная синдиотактическая (рис. 5) и спиральная синдиотактическая (рис. 6).

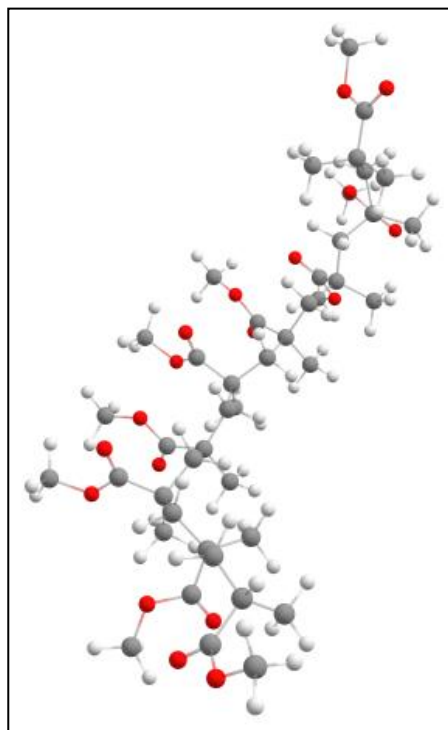


Рис. 5. Линейная синдиотактическая из 9 MMA

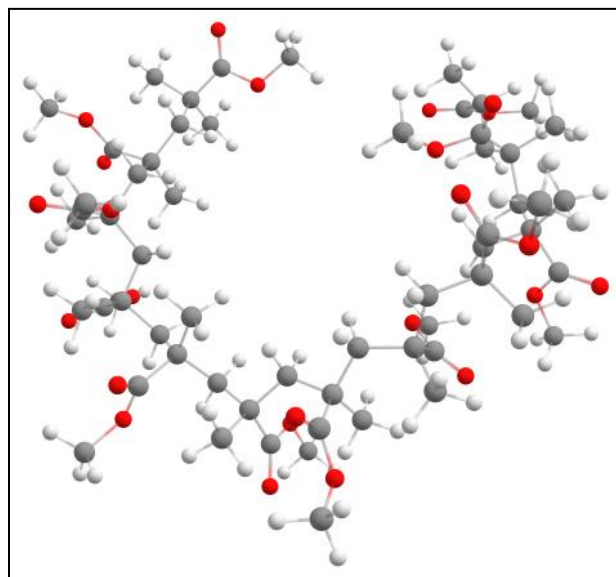


Рис. 6. Спиральная синдиотактическая из 12 MMA

Суммируя полученные результаты, можно прийти к следующему заключению. Высокая проводимость вдоль границы раздела ПММА/ПММА, как чистого, так и допированного обусловлена аномально высокой подвижностью носителей заряда. Синфазное увеличение проводимости и подвижности при увеличении концентрации молекулярного допанта, с боль-

шим дипольным моментом, свидетельствует о сильном влиянии дипольного упорядочения в переходном слое между пленками на электронные свойства квазидвумерной системы. По аналогии с ранее полученными результатами при исследовании границ раздела, сформированных с помощью пленок полидифениленфталаида, можно предположить, что вдоль границы раздела двух органических диэлектриков ПММА/ПММА формируется новое электронное состояние типа квазидвумерного электронного газа.

### Литература

1. Ohtomo A., Hwang H.Y. // *Nature*. 2004. V. 427. № 6973. P. 423–426.
2. Kalabukhov A. et al. // *Physical Review B*. 2007. V. 75. № 12. 121404 p.
3. Frederikse H.P.R., Hosler W.R. // *Physical Review*. 1967. V. 161. № 3. 822 p.
4. Thiel S. et al. // *Science (NY)*. 2006. V. 313. № 5795. P. 1942–5.
5. Nakagawa N. et al. // *Nature materials*. 2006. V. 5. № 3. P. 204–209.
6. Alves H. et al. // *Nature materials*. 2008. V. 7. № 7. P. 574–580.
7. Kirtley J.R., Mannhart J. // *Nature materials*. 2008. V. 7. № 7. P. 520–521.
8. Гадиев Р.М. и др. // *Письма в ЖЭТФ*. 2009. Т. 90. № 11. С. 821–825.
9. Лачинов А.Н. и др. // *ФТТ*. 2021. Т. 63. № 4. С. 554–558.
10. Гадиев Р.М. и др. // *Письма в ЖЭТФ*. 2014. Т. 100. № 4. С. 276–280.
11. Бунаков А.А. и др. // *ЖТФ*. 2003. Т. 73. № 5. С. 104–108.
12. Ламперт М., Марк П. *Инжекционные токи в твердых телах*. М.: Мир, 1972. 416 с.
13. Kronik L., Shapira Y. // *Surface Science Reports*. 1999. No. 37. 206 p.

### References

1. Ohtomo A., Hwang H.Y. // *Nature*, 2004, vol. 427, no. 6973, pp. 423–426.
2. Kalabukhov A. et al. // *Physical Review B*, 2007, vol. 75, no. 12, 121404 p.
3. Frederikse H.P.R., Hosler W.R. // *Physical Review*, 1967, vol. 161, no. 3, 822 p.
4. Thiel S. et al. // *Science (NY)*, 2006, vol. 313, no. 5795, pp. 1942–5.
5. Nakagawa N. et al. // *Nature materials*, 2006, vol. 5, no. 3, pp. 204–209.
6. Alves H. et al. // *Nature materials*, 2008, vol. 7, no. 7, pp. 574–580.
7. Kirtley J.R., Mannhart J. // *Nature materials*, 2008, vol. 7, no. 7, pp. 520–521.
8. Gadiev R.M. et al. // *JETP Letters*, 2009, vol. 90, no. 11, pp. 726–730.
9. Lacinov A.N. et al. // *Physics of the Solid State*, 2021, vol. 63, no. 4, pp. 554–558.
10. Gadiev R.M. et al. // *JETP Letters*, 2014, vol. 100, no. 4, pp. 251–255.
11. Bunakov A.A. et al. // *Technical Physics*, 2003, vol. 48, no. 5, pp. 626–630.
12. Lampert M.A., Mark P. *Current injection in solids* // Academic Press, 1970, 351 p.
13. Kronik L., Shapira Y. // *Surface Science Reports*, 1999, no. 37, 206 p.

## DIPOLE EFFECTS OF THE REGION ALONG THE BOUNDARY OF THE PMMA/PMMA SECTION

© A.N. Lachinov<sup>1</sup>, G.R. Altynshina<sup>1</sup>, G.Sh. Baybulova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Scientific Centre, RAS,  
151, prospect Oktyabrya Ufa 450075, Russian Federation

<sup>2</sup>Akmullah Bashkir State Pedagogical University,  
3a, ulitsa Oktyabrskoy revolyutsii, 450008, Ufa, Russian Federation

The work is devoted to an experimental study of the electrical conductivity along the polymethyl methacrylate/polymethyl methacrylate interface, as well as to the study of the supramolecular organization of a polymer film by the density functional theory method. The influence of the concentration of dipole moments on the conductivity of the polymer/polymer system was also studied. The concentration of dipole groups at the interface between the films was changed by introducing a low molecular weight dopant with a large dipole moment into the polymer matrix. A strong influence of the concentration of dipole groups on the electrical conductivity along the interface has been found. The studies were carried out according to a two-probe scheme by the method of current-voltage characteristics. The interpretation of the obtained results was carried out within the framework of the injection model of currents limited by the space charge. An assessment was also made of the electrophysical parameters of charge carriers, such as concentration and mobility. An analysis of the results obtained made it possible to assume that a new electronic state of the type of a quasi-two-dimensional electron gas is formed along the PMMA/PMMA interface. Quantum-chemical studies have shown that the most energetically favorable PMMA configurations are linear syndiotactic and helical syndiotactic.

Key words: dipole effects, interface, polymethyl methacrylate, polymer, quantum-chemical calculations, Hartree-Fock method.