

УДК 538.97

DOI: 10.31040/2222-8349-2024-0-1-49-54

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ СОПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ**© Г.Ш. Байбулова, Д.Д. Карамов, А.Ф. Галиев, А.Б. Чеботарева, В.В. Шапошникова, С.Н. Салазкин, А.Н. Лачинов**

Проанализированы модельные соединения для сополимеров полиариленэфиркетон (со-ПАЭК), а также проведены оптические и электрофизические исследования. Квантово-химические расчеты структур проводились методом теории функционала плотности (DFT) в приближении B3LYP/6-31+G(d). Исследование оптических свойств пленок проводилось методом оптического поглощения в УФ-видимой области, вольт-амперных характеристик (ВАХ) – на зондовой станции Keysight B2902A.

Ключевые слова: сополимеры полиариленэфиркетон, энергия сродства к электрону, потенциал ионизации, ширина запрещенной зоны, энергия Урбаха, спектры поглощения, спектры испускания, вольт-амперная характеристика.

Полимеры все чаще используются в качестве функциональных материалов в компонентах электронной базы благодаря широким возможностям управления их свойствами путем синтеза и технологической гибкости. Однако установление взаимосвязи между химической структурой материала и его физическими свойствами не всегда является тривиальной задачей. Особенно ярко это подтверждается результатами исследований электрофизических свойств несопряженных полимеров класса полиариленфталидов при количественном изменении соотношения между функциональными фрагментами. Исследования термостимулированных процессов сополимеров полиариленэфиркетон (со-ПАЭК) с изопропилиденовыми группами и вариацией содержания флуореновых или фталидных групп выявили отсутствие очевидной

корреляции между изменением концентрации функциональных групп в макромолекуле и электрофизическими свойствами тонких пленок [1–3]. Анализ спектров возбуждения фотолуминесценции в запрещенной зоне со-ПАЭК с фталидными и флуореновыми группами позволил выявить четыре группы электронных состояний: первая при энергиях 0.44–0.58 эВ; вторая – при 0.96–1.02 эВ; третья – при 1.17 эВ; четвертая при 1.4–1.42 эВ [3]. При этом в электрофизических процессах реализуются только отдельные наборы электронных состояний. Однако на сегодняшний день данный феномен остается не раскрытым.

Сочетание экспериментальных методов с квантово-химическими расчетами позволяет определить взаимосвязь и взаимозависимость между структурой и электрофизическими свой-

БАЙБУЛОВА Галия Шафкатовна, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова; Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,

e-mail: galiya_shafkatovna@mail.ru

КАРАМОВ Данфис Данисович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: karamov_danfis@bk.ru

ГАЛИЕВ Азат Фаатович – к.ф.-м.н., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова; Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: azat-red@yandex.ru

ЧЕБОТАРЕВА Алла Борисовна – к.ф.-м.н., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, e-mail: A.Chebotareva@mics.msu.su

ШАПОШНИКОВА Вера Владимировна – д.х.н., Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, e-mail: vsh@ineos.ac.ru

САЛАЗКИН Сергей Николаевич – д.х.н., Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, e-mail: snsal@ineos.ac.ru

ЛАЧИНОВ Алексей Николаевич – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН

ствами полимерных пленок. В связи с этим целью работы является исследование физико-химических особенностей строения и электронных свойств сополимеров полиарилэнэфиркетонов в зависимости от содержания функциональных групп.

Материалы и методы. В качестве объектов исследования были выбраны сополимеры полиарилэнэфиркетонов (со-ПАЭК) с различной вариацией флуореновых и изопропилиденовых групп, синтезированные в лаборатории полиариленов ИНЭОС РАН. Данные полимеры были синтезированы поликонденсацией по реакции нуклеофильного замещения [4, 5]. Структурные формулы объектов исследования представлены на (рис. 1).

Для проведения квантово-химических расчетов модельных соединений со-ПАЭК использовался пакет программ Firefly 8.1 (тестовая версия, специально для графических процессоров) и метод теории функционала плотности B3LYP/6-31+G(d), который довольно широко применяется и позволяет получать удовлетворительные результаты для широкого класса органических молекул, для предварительной оптимизации химической структуры органических молекул был использован полуэмпирический метод Austin Model 1 (AM1). Данные расчеты проводились с помощью высокопроизводительных систем Tesla 2010 с объемом оперативной памяти 96 Гб.

Исследование оптических свойств тонких пленок со-ПАЭК проводились на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Shimadzu, Япония). Образцы изготавливались на очищенных кварцевых подложках методом центрифугирования (Centrifuge ELMi CM-50, Латвия) из раствора полимера в циклогексаноне. Для удаления остатков растворителя образцы высушивались сначала при комнатной температуре в течение 60 мин, затем отжигались в сушильном шкафу (АКТАН VTSh-K24-250, Россия) при температуре 150°C в течение суток для удаления остатков растворителя из объема пленки. Тол-

щина полимерных пленок контролировалась методом атомно-силовой микроскопии на оборудовании NT-MDT Ntegra II (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград, Россия) и варьировалась от 150 до 700 нм.

Экспериментальные образцы для проведения электрофизических измерений представляли собой многослойные структуры типа металл/полимер/полупроводник [6]. В качестве полупроводника выбран оксид индия и олова (ИТО), сформированный на поверхности полированного кремния *n*-типа (12–18 Ом см) методом ультразвукового спрей-пиролиза при температуре 400° в атмосфере аргона, используя раствор 0.1 М InCl₃ + 0.003 М SnCl₄ + 7 М Н₂О в метаноле в качестве пленкообразующего раствора [7, 8]. Полимерная пленка изготавливалась на поверхности ИТО методом центрифугирования из 10 вес.% раствора полимера в циклогексаноне при 1500 оборотах в течение 1 мин, с последующим двухэтапным процессом удаления остатков растворителя. Металлический электрод формировался на поверхности полимерной пленки методом термодиффузионного осаждения меди в вакууме. Все электрофизические измерения проведены с использованием прецизионного параметрического анализатора Keysight B2902A (Keysight Technologies, Санта-Роза, Калифорния, США) с использованием 4-проводной схемы. Оценка параметров носителей заряда в структуре ИТО/полимер/металл проводилось на основе анализа вольтамперных характеристик (ВАХ) в рамках моделей инжекционных токов и модели Шоттки.

Результаты. С помощью пакета прикладных программ Firefly смоделированы и оптимизированы мономеры, димеры и тетрамеры сополиарилэнэфиркетонов, содержащих различную комбинацию функциональных групп. Оптимизация геометрической структуры исследованных молекул проводилась без ограничения на симметрию. Данный подход позволяет находить локальный минимум на поверхности потенциальной энергии.

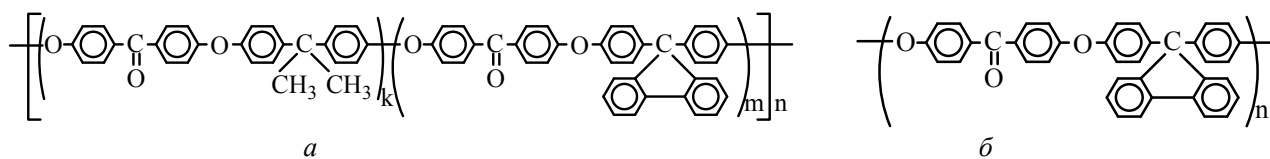


Рис. 1. Структурные формулы: *a* – сополимеры флуоренсодержащих полиарилэнэфиркетонов; *б* – флуоренсодержащий гомополимер

Основные энергетические параметры модельных соединений (дипольный момент D , потенциал ионизации IP , сродство к электрону EA , ширина запрещенной зоны E_g)

Молекула	Дипольный момент, D	IP , эВ	EA , эВ	E_g , эВ
Мономер (I) с изопропилиденовой группой	1.57	6.35	1.78	4.57
Мономер (F) с флуореновой группой	4.25	6.16	1.76	4.40
Димер II	4.47	6.08	1.55	4.53
Димер FF	5.65	5.86	1.48	4.38
Димер IF	3.12	5.95	1.68	4.27
Димер FI	5.60	5.88	1.49	4.39
Димер I'F	2.26	5.96	1.63	4.33
Димер FI'	2.22	5.90	1.71	4.19
Тример IFI'	2.99	5.81	1.72	4.09
Тетрамер III	3.94	6.05	1.55	4.50
Тетрамер FFFF	7.65	5.92	1.57	4.35
Тетрамер IIIF	5.31	5.91	1.70	4.21
Тетрамер PFI	8.17	5.89	1.67	4.22
Пентамер IIIIF	6.84	5.95	1.69	4.26

Квантово-химические расчеты отдельных фрагментов несопряженных полимеров показали, что электронные состояния локализованы в пределах мономерных звеньев, то есть, взаимное влияние мономеров ограничивается ближайшим окружением. В связи с этим, дальнейшие расчеты были проведены с учетом взаимного влияния электронного строения мономерных звеньев и функциональных групп на основе модели Свораковского, активно используемого в моделях легирования неорганических полупроводников: в качестве хозяина был выбран гомополимер с изопропилиденовой боковой группой (I), в качестве гостя – флуорен содержащие функциональные группы (F).

Квантово-химический эксперимент был структурирован таким образом, что в начале были смоделированы мономерные соединения, затем димеры, тетрамеры со-ПАЭК и далее комбинации из базового соединения и функциональных групп. В результате квантово-химических расчетов получены энергетические параметры модельных соединений, представленные в табл. 1.

Из данных квантово-химических расчетов энергетических параметров можно заметить следующее: при увеличении количества звеньев в гомополимере наблюдается уменьшение значения энергии сродства к электрону, потенциала ионизации и ширины запрещенной зоны (E_g), но увеличение дипольного момента молекулы. Таким образом, состав и структура молекул влияют на энергетические параметры молекул,

такие как потенциал ионизации, сродство к электрону, ширина запрещенной зоны.

Полученные результаты расчетов были проанализированы с точки зрения корреляции их изменений при вариации содержания функциональных групп с результатами оптических и электрофизических исследований тонких пленок полимеров.

На рис. 2, а представлены спектры поглощения, на рис. 2, б спектры пропускания со-ПАЭК. Из полученных спектров можно оценить оптическую ширину запрещенной зоны, энергию Урбаха и другие параметры. Оценка ширины запрещенной зоны важно, поскольку это фундаментальное свойство материалов, определяющее их электронное и оптическое поведение. Ширина запрещенной зоны материала напрямую связана с его электропроводностью и оптическими свойствами, такими как спектры поглощения и излучения. Оптическая ширина запрещенной зоны полимерных пленок оценена методом подгонки спектра поглощения (ASF) по формуле:

$$E_g = \frac{1239.83}{\lambda_g}, \quad (1)$$

где λ_g – длина волны края оптического спектра поглощения. λ_g определяется из кривой зависимости $(A\lambda^{-1})^{1/m}$ от λ^{-1} по точке отсечки.

На рис. 3 представлена зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации флуореновых групп полимера со-ПАЭК. Установлено, что с увеличением содержания флуореновых групп оптическая ширина запрещенной зо-

ны уменьшается. Аналогичный характер изменения ширина запрещенной зоны в зависимости от структуры со-ПАЭК зафиксирован и по результатам квантово-химических расчетов. По расчетным данным E_g определялась как разница между энергиями нижней вакантной и верхней занятой молекулярной орбитали.

Полученные значения E_g для разных концентраций флуореновых групп полимера со-ПАЭК представлены только для определенных модельных соединений в связи с тем, что в расчете теоретическими методами нет возможности подоб-

рять концентрацию флуореновых групп точно такую же как в эксперименте. Это связано с тем, что вычислительные ресурсы ограничены и не позволяют провести расчеты используемым квантово-химическим методом молекул со-ПАЭК с числом мономерных звеньев более 5.

ВАХ образцов Cu/со-ПАЭК/ITO представлены на рис. 4, а. ITO получен в атмосфере аргона. Характерной чертой всех ВАХ является их нелинейность. При малых напряжениях ВАХ являются линейными, при более высоких – сверхлинейными.

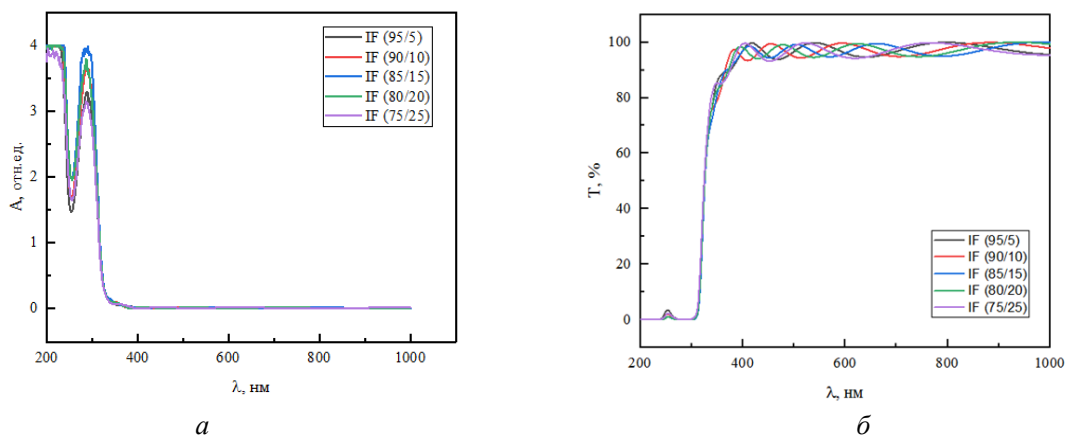


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и пропускания (б) тонких пленок со-ПАЭК

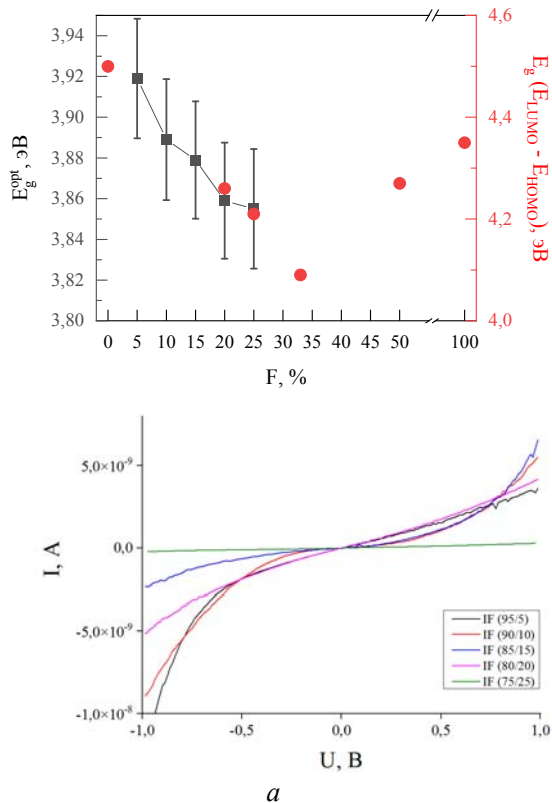


Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации флуореновых групп полимера со-ПАЭК, полученные методом подгонки спектра поглощения (левая ось ординат) и полученные из квантово-химических расчетов (правая ось ординат)

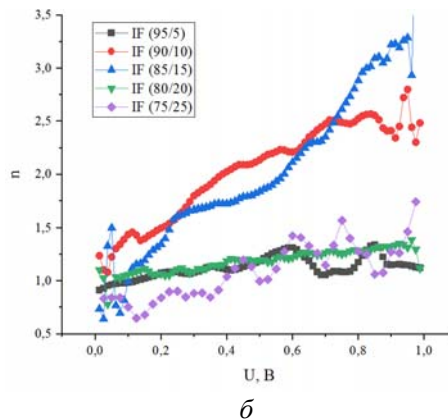


Рис. 4: а – вольт-амперные характеристики структуры Cu/со-ПАЭК/ITO с различным содержанием флуореновых групп; б – зависимость показателя n от напряжения U в структуре Cu/со-ПАЭК/ITO для положительной области отдельно

Анализ ВАХ в рамках модели токов, ограниченных объемным зарядом, позволил оценить параметры носителей заряда. Использование модели Шоттки позволило оценить высоту потенциального барьера, как на границе раздела металл/полимер, так и на контакте ИТО/полимер.

Согласно инжекционной модели в области средних напряженностей электрического поля наблюдается степенная зависимость между током и напряжением:

$$I = K \cdot U^n, \quad (2)$$

где K – коэффициент, зависящий от толщины пленки, плотности распределения ловушек и проводимости исследуемых материалов, n – показатель степени.

При логарифмировании (1), получаем

$$\log(I) = \log(K) + n \cdot \log(U). \quad (3)$$

На рис. 4, б представлены зависимости показателя n от напряжения для структур типа металл/полимер/ИТО при прямой полярности тока. По значениям n возможна оценка энергии хвоста зоны проводимости, которая важна для понимания электронных свойств органических материалов. Из-за сильного разупорядочения структуры полимерной пленки край зоны проводимости размывается и частично заходит в область запрещенных энергий. Энергия хвоста зоны проводимости определяется выражением $E_{ch} = l \cdot k_B \cdot T$, где $l = n - 1$ [9]. Значение энергии E_{ch} в зависимости от содержания функциональных групп полученные из ВАХ демонстрируют немонотонное изменение при увеличении концентрации флуореновой группы (рис. 5).

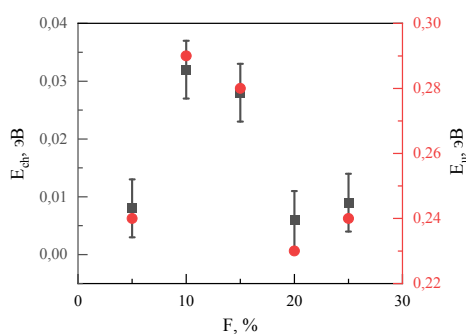


Рис. 5. Зависимость энергии хвоста зоны проводимости от содержания флуореновой группы по данным ВАХ (левая ось ординат) и из результатов квантово-химических расчетов (правая ось ординат)

Так как полимер статистический, то в формировании хвоста зоны проводимости могут участвовать различные функциональные центры. Таким образом, из предположения что нижняя вакантная молекулярная орбиталь базового мо-

дельного соединения (полиизопропилиден) формирует дно зоны проводимости, а функциональные центры с флуореновыми группами приводят к размытию этих зон, были рассчитаны энергии $E_{ch}^{расч} \propto E_{LUMO}^I - E_{LUMO}^{ф.гр.}$. Сопоставляя данные эксперимента с результатами квантово-химических расчетов, мы можем сделать предположение о вероятностном характере вклада определенной комбинации функциональных групп в процессе транспорта носителей заряда (рис. 5).

Заключение. В результате данного исследования было установлено, что с увеличением концентрации функциональных боковых групп ширина запрещенной зоны уменьшается, что совпадает с результатами квантово-химических экспериментов. При увеличении содержания функциональных групп наблюдается немонотонное изменение электронных свойств, которое обусловлено соответствующим изменением электронных параметров тонких пленок таких, как подвижность и концентрация носителей заряда, высоты потенциального барьера на контакте металл (полупроводник)/полимер. Установлена корреляция между энергией хвоста зоны проводимости и разницей между энергиями нижних вакантных молекулярных орбиталей базового полимера и соответствующих орбиталей молекулярных функциональных центров.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-19-00535), <https://rscf.ru/project/22-19-00535>.

Литература

1. Пономарев А.Ф., Мошелев А.В., Ильясов В.Х., Лачинов А.Н., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Шарапов Д.С., Корнилов В.М. Новые возможности эффективного влияния на транспорт зарядов во фталидсодержащих полиарилэфиркетонах // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2009. Т. 51. № 7. С. 1300–1305.
2. Ильясов В.Х. Влияние химической структуры полиарилэфиркетонидов на токи термостимулированной деполяризации: дис. канд. физ.-мат. наук. Уфа, 2011. 155 с.
3. Накаряков А.С. Термостимулированная люминесценция полиарилэфиркетонидов: дис. канд. физ.-мат. наук. Уфа, 2013. 138 с.
4. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Шарапов Д.С., Мамедова И.А., Петровский П.В., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Краснов А.П., Афоничева О.В., Ткаченко А.С., Генина М.М. Синтез и свойства аморфных карбоновых сополиарилэфиркетонидов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2002. Т. 44. № 6. С. 925–932.

5. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н. Направленный синтез термо- и теплостойких полиариленаэфиркетонов, обладающих комплексом ценных функциональных свойств // Российский химический журнал. 2023. Т. 67. № 4. С. 37–42.

6. Лачинов А.Н., Карамов Д.Д., Галиев А.Ф., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Кост Т.Н., Чеботарева А.Б. Особенности транспорта носителей заряда в структуре полупроводник–полимер–металл // Письма в ЖТФ. 2023. Т. 49. № 1. С. 20–22.

7. Untila G.G., Kost T.N., Chebotareva A.B. ITO/SiO_x/n-Si heterojunction solar cell with bifacial 16.6%/14.6% front/rear efficiency produced by ultrasonic spray pyrolysis: Effect of conditions of SiO_x growth by wet-chemical oxidation // Solar Energy. 2020. V. 204. P. 395–405.

8. Чеботарева А.Б., Кост Т.Н., Лачинов А.Н., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В. Полиариленаэфиркетоны в качестве проводника в токосъемной системе солнечного элемента // Известия Уфимского научного центра РАН. 2023. № 1. С. 57–64.

9. Mark P., Helfrich W. Space-charge-limited currents in organic crystals // Journal of Applied Physics. 1962. V. 33. № 1. P. 205–215.

References

1. Ponomarev A.F., Moshelev A.V., Il'yasov V.Kh., Lachinov A.N., Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V., Sharapov D.S., Kornilov V.M. Novye vozmozhnosti effektivnogo vliyaniya na transport zaryadov vo ftalidsoderzhashchikh poliariленefirketonakh // Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya S., 2009, vol. 51, no. 7, pp. 1300–1305.

2. Il'yasov V.Kh. Vliyanie khimicheskoy struktury poliariленefirketonov na toki termostimulirovannoy depolyarizatsii: dis. kand. fiz.-mat. nauk. Ufa, 2011, 155 p.

3. Nakaryakov A.C. Termostimulirovannaya lyu-minestentsiya poliariленefirketonov: dis. kand. fiz.-mat. nauk. Ufa, 2013, 138 p.

4. Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N., Donetskiy K.I., Gorshkov G.V., Sharapov D.S., Mamedova I.A., Petrovskiy P.V., Askadskiy A.A., Bychko K.A., Kazantseva V.V., Krasnov A.P., Afonicheva O.V., Tkachenko A.S., Genina M.M. Sintez i svoystva amorfnykh kardovykh sopoliariленefirketonov // Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A., 2002, vol. 44, no. 6, pp. 925–932.

5. Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N. Napravlennyy sintez termo- i teplostoykikh poliariленefirketonov, obladayushchikh kompleksom tsennykh funktsional'nykh svoystv // Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal, 2023, vol. 67, no. 4, pp. 37–42.

6. Lachinov A.N., Karamov D.D., Galiev A.F., Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V., Kost T.N., Chebotareva A.B. Osobennosti transporta nositeley zaryada v strukture poluprovodnik–polimer–metall // Pis'ma v ZhTF, 2023, vol. 49, no. 1, pp. 20–22.

7. Untila G.G., Kost T.N., Chebotareva A.B. ITO/SiO_x/n-Si heterojunction solar cell with bifacial 16.6%/14.6% front/rear efficiency produced by ultrasonic spray pyrolysis: Effect of conditions of SiO_x growth by wet-chemical oxidation // Solar Energy, 2020, vol. 204, pp. 395–405.

8. Chebotareva A.B., Kost T.N., Lachinov A.N., Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V. Poliariленefirketony v kachestve provodnika v tokos'emnoy sisteme solnechnogo elementa // Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN, 2023, no. 1, pp. 57–64.

9. Mark P., Helfrich W. Space-charge-limited currents in organic crystals // Journal of Applied Physics, 1962, vol. 33, no. 1, pp. 205–215.

STUDY OF THE PHYSICOCHEMICAL FEATURES OF THE STRUCTURE AND ELECTRONIC PROPERTIES OF COPOLYARYLENE ETHER KETONE

© G.Sh. Baibulova^{1,2}, D.D. Karamov³, A.F. Galiev^{1,3},
A.B. Chebotareva¹, V.V. Shaposhnikova⁴, S.N. Salazkin⁴, A.N. Lachinov

¹ Lomonosov Moscow State University,
1, Leninskie Gory, 119991, Moscow, Russian Federation

² Akmullah Bashkir State Pedagogical University
3a, ulitsa Oktyabrskoy Revolyutsii, 450008, Ufa, Russian Federation

³ Institute of Molecule and Crystal Physics – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
151, prospekt Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

⁴ A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences,
28, Vavilova St., bld. 1, 119334, Moscow, Russian Federation

In this work model compounds for copolymers of polyarylene ether ketones (co-PAEK) were modeled and analyzed, and optical and electrophysical studies were carried out. Quantum chemical calculations of the structures were carried out using the density functional theory (DFT) method in the B3LYP/6-31+G(d) approximation. The optical properties of the films were studied using the optical absorption method in the UV-visible region. The study of the current-voltage characteristics and time dependences was carried out on the MPI ETS50 probe station.

Keywords: copolymers of polyarylene ether ketones, electron affinity energy, ionization potential, band gap, Urbach energy, absorption spectra, emission spectra, current-voltage characteristic.