

УДК 539.213.2

А. Е. Почтенный, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ);**А. В. Мисевич**, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ);**В. К. Долгий**, ассистент (БГТУ); **Л. Д. Русак**, студент (БГТУ)**ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА НА ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК КОМПОЗИТА ФТАЛОЦИАНИН МЕДИ – ПОЛИСТИРОЛ**

На основе двухуровневой модели прыжковой проводимости установлен механизм влияния адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина меди и композита фталоцианин меди – полистирол, и выявлен вклад собственных и примесных центров локализации в проводимость этих пленок. Сопоставление экспериментальных данных, полученных методом циклической термодесорбции кислорода, с теоретическими расчетами энергии активации и предэкспоненциального множителя температурной зависимости проводимости позволило определить концентрацию центров локализации и радиусы локализации электронов в собственных и примесных состояниях.

The mechanism of adsorbed oxygen effect on the conductivity of copper phthalocyanine films and composite films of copper phthalocyanine – polystyrene decided by two-level model of hopping conductivity. The contribution of intrinsic and extrinsic localization centers in the conductivity of the films selected. Comparison of experimental data obtained by cyclic thermal desorption of oxygen with the theoretical calculations identified the concentration of localization centers and the localization of electrons in the impurity and intrinsic states.

Введение. При разработке многих элементов органической электроники (газовых сенсоров, солнечных батарей, светоизлучающих диодов) широко применяются пленки фталоцианинов. Существенное влияние на функционирование всех этих устройств, а именно на процессы переноса в них электронов, оказывает адсорбированный из атмосферы кислород. Однако механизм влияния адсорбированного кислорода на электропроводность пленок фталоцианинов изучен недостаточно, что сдерживает возможности прогнозирования и оптимизации свойств элементов органической электроники на основе этих материалов. Нами ранее было показано [1, 2], что в лазернонапыленных пленках фталоцианина меди (CuPc) и композитов фталоцианин меди – полистирол (CuPc – PS) реализуется прыжковый механизм проводимости. При этом оставалось неясным, какие центры локализации – собственные или примесные – ответственны за электроперенос. Цель данной работы – установить механизм влияния адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина меди, включая композитные, и выявить вклад собственных и примесных центров локализации в проводимость этих пленок.

Основная часть. Пленки CuPc и CuPc – PS толщиной 100 нм были получены методом лазерного распыления в вакууме 10^{-2} Па порошкообразных мишеней с последующим осаждением газообразных продуктов распыления на подложки из поликора со встречно-штыревой системой электродов при комнатной температуре. Спектры поглощения полученных пленок в видимой и ультрафиолетовой области показали отсутст-

вие смещения пиков поглощения при диспергировании CuPc в матрицу полистирола.

Проводимость пленок на постоянном токе измерялась электрометром В7Э-42 (Белвар, Минск). Температурные зависимости проводимости измерялись в вакууме 10^{-2} Па, при этом использовался метод циклической термодесорбции [1]. Необходимость применения этого метода связана с тем, что проводимость пленок фталоцианинов, включая CuPc, очень сильно зависит от концентрации адсорбированного кислорода [1, 2], которая, в свою очередь, уменьшается при нагревании образца. Если нагреть образец в вакууме до некоторой температуры, то концентрация в нем кислорода уменьшится до некоторого фиксированного равновесного значения и при последующем охлаждении изменяться не будет. Измерение проводимости при охлаждении образца в вакууме позволяет измерить ее температурную зависимость при неизменной концентрации кислорода в образце. Если циклически нагревать образец до все более высоких температур с последующим измерением температурных зависимостей проводимости при охлаждении, то можно получить набор температурных зависимостей проводимости, которые соответствуют различным концентрациям адсорбированного кислорода в одном и том же образце. Именно в этом и состоит метод циклической термодесорбции.

Экспериментально установлено, что проводимость пленок CuPc и CuPc – PS зависит от температуры T согласно выражению

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации проводимости; k – постоянная Больцмана. Поэтому измеренный набор температурных зависимостей проводимости позволяет определить набор значений энергии активации проводимости E_a и предэкспоненциальных множителей σ_0 в температурной зависимости проводимости (туннельных множителей), соответствующих различным концентрациям адсорбированного кислорода.

На рис. 1 представлены данные для пленок CuPc и композитных пленок CuPc – PS, полученных методом лазерного распыления мишени с содержанием CuPc 20% по массе. Измерения были проведены методом циклической термодесорбции при постепенном увеличении температуры от 40 до 140°C. Они показывают, что в пленках CuPc при десорбции кислорода (точка 1 – наибольшая концентрация кислорода, точка 2 – наименьшая) наблюдается увеличение как энергии активации проводимости, так и вероятности нерезонансного туннелирования электронов (предэкспоненциального множителя σ_0 в температурной зависимости проводимости), что соответствует увеличению концентрации центров локализации, обеспечивающих прыжковый электроперенос.

В пленках композита CuPc – PS сначала (участок 1–2) наблюдается такая же зависимость между энергией активации проводимости E_a и предэкспоненциальным множителем σ_0 , однако затем, по достижении некоторой критической концентрации адсорбированного кислорода (точка 2), дальнейшее уменьшение этой концентрации снижает значения E_a и σ_0 (интервал 2–3), то есть концентрация центров локализации становится меньше.

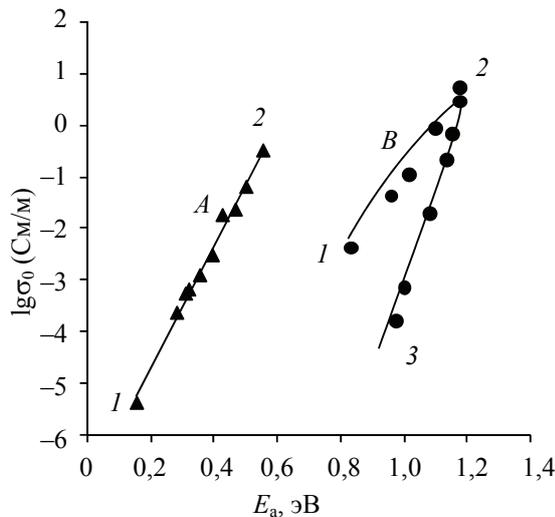


Рис. 1. Связь между туннельным множителем и энергией активации проводимости при различных концентрациях адсорбированного кислорода в пленках CuPc (A) и CuPc – PS (B)

Качественное и количественное описание полученных результатов может быть осуществлено на основе двухуровневой модели прыжковой проводимости [3]. Согласно этой модели, перенос электронов в пленках CuPc и CuPc – PS может осуществляться как по собственным состояниям с радиусом локализации a_1 , так и по примесным – с радиусом локализации a_2 , причем $a_2 < a_1$. Такое соотношение между радиусами локализации связано с тем, что примесное состояние образуется при связывании молекул кислорода молекулами фталоцианина, в результате чего возникающее примесное состояние отщепляется от набора собственных электронных состояний и опускается ниже по шкале энергий.

Удельные проводимости σ_1 и σ_2 , обусловленные каждой системой уровней, можно представить как [3]

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= (\sigma_{03})_1 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_1 n_1^{1/3}} - \frac{E_{a1}}{kT}\right), \\ \sigma_2 &= (\sigma_{03})_2 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_2 n_2^{1/3}} - \frac{E_{a2}}{kT}\right),\end{aligned}\quad (2)$$

где $(\sigma_{03})_1$ и $(\sigma_{03})_2$ – постоянные, зависящие от радиуса локализации; $\alpha = 1,73$ – перколяционная константа; n_1 и n_2 – концентрации центров локализации, соответствующие собственным и примесным состояниям; E_{a1} и E_{a2} – энергии активации собственной и примесной проводимости соответственно. Величины E_{a1} и E_{a2} определяются соотношениями:

$$E_{a1} = \frac{0,99e^2 n_1^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad E_{a2} = \frac{0,99e^2 n_2^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad (3)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость.

Концентрации центров локализации электронов в собственных и примесных состояниях, как отмечалось выше, связаны между собой соотношением

$$n_1 + n_2 = n = \text{const}, \quad (4)$$

так как примесные уровни образуются за счет отщепления от набора собственных уровней. Тогда удельная проводимость материала, содержащего примеси, будет равна

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2. \quad (5)$$

При этом наблюдаемая экспериментально энергия активации проводимости, входящая в это соотношение, может быть вычислена как

$$E_a = -\frac{\partial(\ln\sigma)}{\partial(1/kT)}, \quad (6)$$

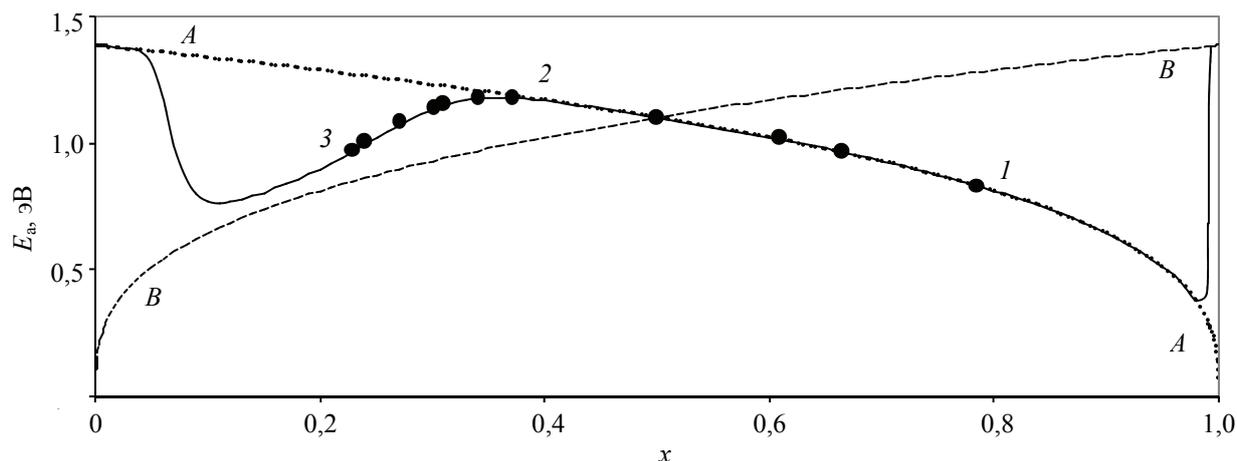


Рис. 2. Зависимость энергии активации проводимости пленки фталоцианин меди – полистирол от относительной концентрации адсорбированного кислорода:

1, 2, 3 – экспериментальные данные; ----- – расчет с учетом только собственных состояний (A–A) и с учетом только примесных состояний (B–B); ————— – расчет по двухуровневой модели

что при использовании выражений (2)–(5) приводит к соотношению

$$E_a = \frac{E_{a1}\sigma_1 + E_{a2}\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2}, \quad (7)$$

Величина туннельного множителя в этом случае вычисляется как

$$\sigma_0 = \sigma \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right). \quad (8)$$

Результат расчета связи между величинами E_a и σ_0 для композитной пленки CuPc – PS приведен на рис. 1 в виде сплошной линии. При расчетах использовались значения $a_1 = 145$ пм, $a_2 = 100$ пм, а также значение концентрации центров локализации в материале без примесей $0,9 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$, наилучшим образом описывающие экспериментальные данные.

Приведенные на рис. 1 экспериментальные и расчетные данные можно пояснить, используя рис. 2, на котором x – относительная концентрация адсорбированных молекул кислорода. При высоких начальных концентрациях адсорбированного кислорода (точка 1 на рис. 1, 2) проводимость и ее энергия активации обусловлены переносом электронов по собственным состояниям. Десорбция кислорода уменьшает количество примесных состояний и, соответственно, увеличивает количество собственных состояний, что приводит к росту энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя σ_0 (участок 1–2 на рис. 1, 2). При концентрации кислорода, соответствующей точке 2 на рисунках, происходит изменение типа проводимости, в результате чего основной вклад в проводимость пленки при дальнейшем уменьшении концентрации адсорбированного

кислорода вносит перенос электронов по примесным состояниям. При этом дальнейшая десорбция кислорода уменьшает как энергию активации проводимости E_a , так и величину σ_0 .

Закключение. Таким образом, двухуровневая модель прыжковой проводимости позволяет объяснить зависимость проводимости пленок фталоцианинов и композитных пленок фталоцианин – полимер от концентрации адсорбированного кислорода. Сопоставление теоретических расчетов энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя температурной зависимости проводимости с экспериментом позволяет определять концентрацию центров локализации и радиусы локализации электронов в примесных и собственных состояниях, а также устанавливать, по каким состояниям – собственным или примесным – происходит перенос электронов.

Работа осуществлялась при финансовой поддержке программы «Конвергенция» (грант ГБ11-175).

Литература

1. Прыжковая проводимость во фталоцианине меди и композиционных структурах на его основе / А. Е. Почтенный [и др.] // Физика твердого тела. – 1996. – Т. 38, № 8. – С. 2592–2601.
2. Misevich, A. V. The effect of gas adsorption on hopping conduction in metallophthalocyanines / A. V. Misevich, A. E. Pochtenny // Electron Technology. – 2000. – Vol. 33, No. 1/2. – P. 167–170.
3. Почтенный, А. Е. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца / А. Е. Почтенный, А. В. Мисевич // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29. – С. 56–61.

Поступила 01.03.2013