

УДК 539.213.2

**А. Е. Почтенный<sup>1</sup>, А. В. Мисевич<sup>1</sup>, С. А. Климович<sup>1</sup>, А. О. Коваленок<sup>1</sup>,  
В. К. Долгий<sup>2</sup>, А. В. Кухто<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет

<sup>2</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет

<sup>3</sup>Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета

### **ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕХАНИЗМА ПРОВОДИМОСТИ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ТЕРМОДЕСОРБЦИИ**

Описана методика исследования проводимости конденсированных пленок методом циклической термодесорбции газообразных примесей. Рассмотрены примеры идентификации механизма проводимости в тонких пленках фторзамещенного фталоцианина меди, двуокиси титана, графена с наночастицами меди и кобальта на основе использования метода циклической термодесорбции. Установлено, что метод циклической термодесорбции применим для идентификации механизма проводимости в пленках с прыжковой проводимостью, зонной полупроводниковой и металлической проводимостью. Показано, что в пленках фторзамещенного фталоцианина меди реализуется прыжковый механизм проводимости, причем в зависимости от концентрации адсорбированного кислорода проводимость может осуществляться либо по собственным состояниям, либо по примесным состояниям кислорода, при этом примесные уровни лежат по шкале энергий выше собственных; определены численные значения радиусов локализации собственных и примесных состояний и концентрация центров локализации в исходном материале. В пленках двуокиси титана, полученных по золь-гель технологии, реализуется зонный механизм проводимости, причем эти пленки являются примесными полупроводниками, в которых адсорбированный кислород – мелкая примесь. В пленках на основе графена реализуется зонный механизм проводимости, при этом проводимость носит металлический характер, а адсорбированный кислород играет роль центров рассеяния.

**Ключевые слова:** механизм проводимости, тонкая пленка, прыжковая проводимость, зонная проводимость, фталоцианин, двуокись титана, графен.

**A. E. Pochtenny<sup>1</sup>, A. V. Misevich<sup>1</sup>, S. A. Klimovich<sup>1</sup>, A. O. Kovalionok<sup>1</sup>,  
V. K. Dolgiy<sup>2</sup>, A. V. Kukhto<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Belarusian State Technological University

<sup>2</sup>Belarusian State Agrarian Technical University

<sup>3</sup>Research Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University

### **IDENTIFICATION OF THE CONDUCTION MECHANISM IN CONDENSED FILMS BY CYCLIC THERMAL DESORPTION**

The technique to study the conductivity of condensed films by cyclic thermal desorption of gaseous impurities is described. The examples of identification of the conduction mechanism in thin film fluorosubstituted copper phthalocyanine, titanium dioxide, graphene containing nanoparticles of copper and cobalt are considered based on the method of cyclic thermal desorption. It was found that the cyclic thermal desorption method is applicable for the identification of the conduction mechanism in the film with a hopping conductivity, band conductivity and metallic conductivity. It is shown that in the films of fluorosubstituted copper phthalocyanine is realized the hopping conduction mechanism. The conductivities can be carried out either by its intrinsic states or by oxygen impurity states depending on the concentration of adsorbed oxygen; impurity levels being above intrinsic levels on the energy scale. The numerical values of the localization radius of intrinsic and extrinsic states and the concentration of centers of localization in the original materials have been defined. In the films of titanium dioxide produced by a sol-gel process the band conduction mechanism is implemented. These films are extrinsic semiconductors, in which the adsorbed oxygen is a shallow impurity. In the graphene-based films band the conduction mechanism is implemented, the conductivity being metallic in nature, and the adsorbed oxygen playing the role of scattering centers.

**Key words:** conduction mechanism, thinfilm, hopping conduction, band conductivity, phthalocyanine, titanium dioxide, graphene.

**Введение.** Зависимость проводимости конденсированных пленок от концентрации адсорбированных примесей определяется механизмом электропереноса. Так, например, в метал-

лических пленках адсорбированные примеси практически не влияют на проводимость. В тонких конденсированных пленках органических полупроводников с прыжковым механизмом

проводимости, включая фталоцианины и периленовые пигменты, адсорбированные примеси оказывают влияние на энергию активации проводимости и на концентрацию центров локализации, обеспечивающих электроперенос, и поэтому проводимость этих пленок зависит от концентрации адсорбированных примесей достаточно сложным образом [1, 2]. В полупроводниковых пленках с зонным механизмом проводимости адсорбированные примеси, как правило, изменяют концентрацию носителей заряда, не влияя при этом на величину энергии активации проводимости.

Цель данной работы – изучение возможности применения метода циклической термодесорбции для идентификации механизма проводимости конденсированных пленок. Для исследования были выбраны пленки с заведомо разными механизмами проводимости: фторзамещенный фталоцианин меди ( $\text{CuPcF}_{16}$ ) – органический полупроводник с предположительно прыжковым механизмом проводимости, двуокись титана ( $\text{TiO}_2$ ) – оксидный полупроводник с зонным механизмом проводимости, а также пленки на основе графена, механизм проводимости которых мало изучен.

**Основная часть.** Пленки  $\text{CuPcF}_{16}$  толщиной 50 нм были осаждены на подложки из поликора со встречно-штыревой системой никелевых электродов методом термического распыления в вакууме ( $10^{-2}$  Па).

Нанесение пленок  $\text{TiO}_2$  из пленкообразующей композиции осуществлялось иммерсионным методом. Исходная смесь для получения пленок  $\text{TiO}_2$  золь-гель методом готовилась в соответствии с [3]. В качестве исходного Ti-содержащего компонента использовался тетраизопропоксид титана ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ), в качестве растворителя – изопропиловый спирт ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ), а для катализа реакции гидролиза применялась азотная кислота ( $\text{HNO}_3$ ). Мольные соотношения компонентов в исходной смеси для получения пленок  $\text{TiO}_2$  таковы:  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 : \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0,5 : 20 : 0,1 : 0,5$ . Для измерения электрофизических свойств использовались либо электроды из контактной пасты СрП-х-37, наносимые на поверхность пленки, либо встречно-штыревая система никелевых электродов, расположенная под пленкой.

Образцы графена, в том числе содержащие наночастицы меди и кобальта диаметром 100–120 нм, получены в виде нанокристаллитных пленок (с размером графеновых кристаллитов порядка 100 мкм) осаждением из эмульсии на поликорковые подложки со встречно-штыревой системой электродов, аналогичные тем, которые использовались и для образцов  $\text{CuPcF}_{16}$ .

Проводимость пленок на постоянном токе измерялась электрометром В7-57/1 (Белвар,

Минск). Температурные зависимости проводимости исследовались в вакууме ( $10^{-2}$  Па), при этом использовался метод циклической термодесорбции [1]. Суть этого метода состоит в следующем. Нагревание образца в вакууме до некоторой температуры уменьшает концентрацию адсорбированного пленкой кислорода до какого-то фиксированного уровня. Дальнейшее охлаждение образца в вакууме от этой температуры позволяет измерить температурную зависимость проводимости при неизменной концентрации кислорода в пленке. Нагревание образца до все более высоких температур и измерение температурных зависимостей проводимости при охлаждении от этих температур позволяет получить набор температурных зависимостей проводимости, соответствующих различным концентрациям адсорбированного в пленке кислорода.

Полученные для фторзамещенного фталоцианина меди зависимости проводимости  $G$  от температуры  $T$  имеют активационный характер, т. е. подчиняются уравнению

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $G_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E_a$  – энергия активации;  $k$  – постоянная Больцмана. Тот факт, что в процессе термодесорбции кислорода энергия активации проводимости пленок  $\text{CuPcF}_{16}$  существенно изменялась, подтверждает прыжковый механизм электропереноса в этом материале.

Качественное и количественное описание полученных для  $\text{CuPcF}_{16}$  результатов было выполнено на основе двухуровневой модели прыжковой проводимости [1]. Согласно этой модели, перенос электронов в пленках  $\text{CuPcF}_{16}$  может осуществляться как по собственным состояниям с радиусом локализации  $a_1$ , так и по примесным – с радиусом локализации  $a_2$ . Примесное состояние образуется при связывании молекул кислорода молекулами фталоцианина, в результате чего возникающее примесное состояние отщепляется от набора собственных электронных состояний.

Проводимости  $G_1$  и  $G_2$ , обусловленные каждой системой уровней, можно представить как [1]

$$\begin{aligned} G_1 &= (G_{03})_1 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_1 n_1^{1/3}} - \frac{E_{a1}}{kT}\right), \\ G_2 &= (G_{03})_2 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_2 n_2^{1/3}} - \frac{E_{a2}}{kT}\right), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $(G_{03})_1$  и  $(G_{03})_2$  – 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  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная;  $\epsilon$  – 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

$$G = G_1 + G_2. \quad (5)$$

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

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

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

$$E_a = \frac{E_{a1}G_1 + E_{a2}G_2}{G_1 + G_2}. \quad (7)$$

Величина туннельного множителя в этом случае находится как

$$G_0 = G \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right). \quad (8)$$

Результаты сопоставления экспериментальных данных, полученных методом циклической термодесорбции, с расчетами по двухуровневой модели прыжковой проводимости позволили получить для  $\text{CuPcF}_{16}$  представленную на рис. 1 зависимость энергии активации проводимости  $E_a$  от доли примесных центров локализации  $x = n_1/n$ . При расчетах использовались значения  $a_1 = 70$  пм,  $a_2 = 92$  пм, а также значение концентрации центров локализации в материале без примесей  $1,35 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ , наилучшим образом описывающие экспериментальные данные. При больших и малых концентрациях адсорбированного кислорода (точки 1 и 3 на рис. 1) проводимость осуществляется по при-

месным состояниям, а при промежуточных концентрациях (точка 2 на рис. 1) – преимущественно по собственным. Из того, что  $a_1 < a_2$ , следует, что примесные уровни лежат по шкале энергий выше собственных.

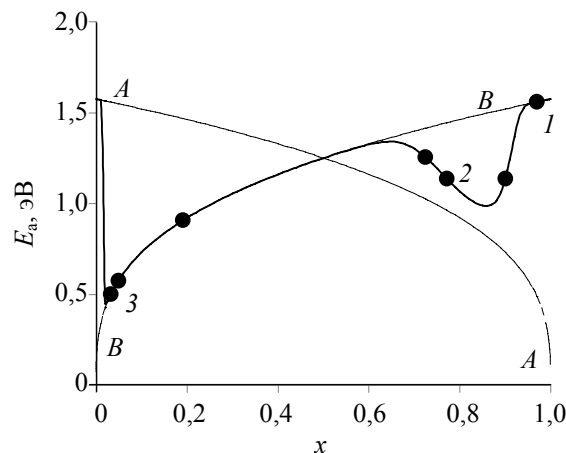


Рис. 1. Зависимость энергии активации проводимости пленки  $\text{CuPcF}_{16}$  от доли примесных центров локализации:

точки 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

Представленные на рис. 2 температурные зависимости проводимости пленки  $\text{TiO}_2$ , полученные методом циклической термодесорбции, имеют активационный характер.

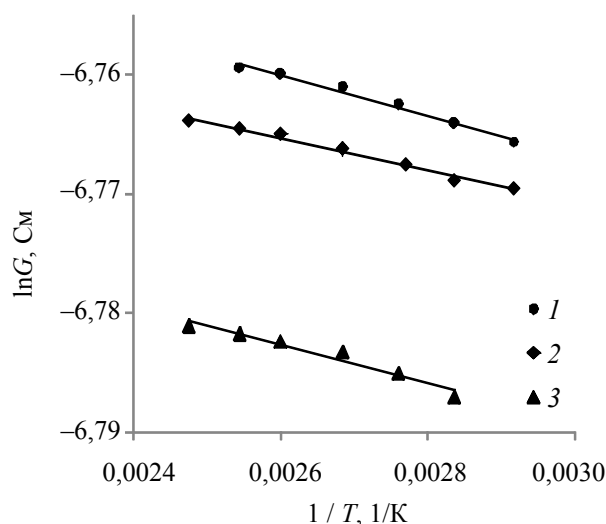


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости пленки  $\text{TiO}_2$ , полученные методом циклической термодесорбции при охлаждении образца в вакууме от различных температур: 1 – охлаждение от 80°C; 2 – охлаждение от 120°C; 3 – охлаждение от 160°C

В процессе десорбции кислорода проводимость уменьшается, однако в отличие от  $\text{CuPcF}_{16}$  энергия активации проводимости не изменяется. Постоянство энергии активации проводимости при уменьшающейся концентрации адсорбированного кислорода свидетельствует о зонном механизме проводимости пленок  $\text{TiO}_2$ , полученных золь-гель методом. Малая величина энергии активации проводимости (меньше 0,25 эВ) показывает, что пленки  $\text{TiO}_2$  являются примесными полупроводниками, в которых адсорбированный кислород выполняет роль мелкой примеси.

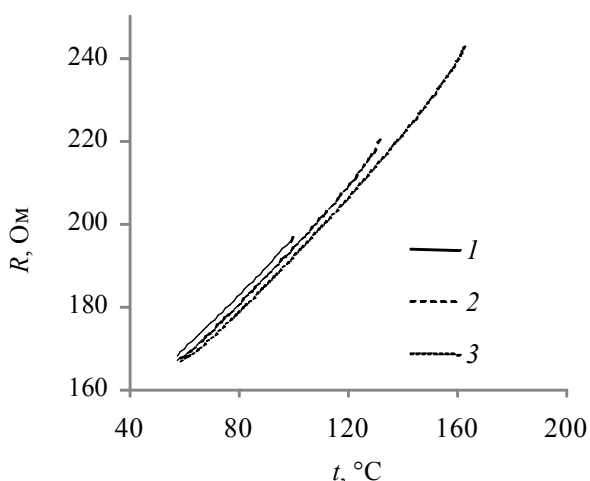


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления пленки графена, модифицированного наночастицами меди, измеренные при охлаждении образца в вакууме от различных температур: 1 – охлаждение от 100 °С; 2 – охлаждение от 130 °С; 3 – охлаждение от 160 °С

На рис. 3 приведены температурные зависимости сопротивления пленки графена, модифицированного наночастицами меди, полученные методом циклической термодесорбции. Сопротивление пленок графена растет с повышением температуры, причем температурная зависимость сопротивления обладает небольшой суперлинейностью. Такой вид температурной зависимости сопротивления характерен для полуметаллов,

содержащих примеси, которые играют роль центров рассеяния носителей заряда. По мере десорбции кислорода сопротивление пленки графена снижается, что может быть обусловлено уменьшением концентрации центров рассеяния и увеличением подвижности носителей заряда.

Зависимости, полученные для графена, являются линейными в координатах проводимость – температура. Наличие в составе пленок графена наночастиц меди и кобальта существенно не влияет на характер получаемых температурных зависимостей сопротивления и проводимости, а лишь приводит к более слабой температурной зависимости электрофизических свойств, что может быть связано с инжекцией носителей заряда (электронов) из указанных наночастиц, уменьшающей температурный коэффициент сопротивления.

**Заключение.** Установлено, что метод циклической термодесорбции применим для идентификации механизма проводимости в пленках с прыжковой проводимостью, зонной полупроводниковой и металлической проводимостью. Показано, что в пленках фторзамещенного фталоцианина меди реализуется прыжковый механизм проводимости, причем в зависимости от концентрации адсорбированного кислорода проводимость может осуществляться либо по собственным состояниям, либо по примесным состояниям кислорода, при этом примесные уровни лежат по шкале энергий выше собственных; определены значения радиусов локализации собственных и примесных состояний и концентрация центров локализации в исходном материале. В пленках двуокиси титана, полученных по золь-гель технологии, реализуется зонный механизм проводимости, причем эти пленки являются примесными полупроводниками, в которых адсорбированный кислород представлен мелкой примесью. В пленках на основе графена реализуется зонный механизм проводимости, при этом проводимость носит металлический характер, а адсорбированный кислород играет роль центров рассеяния.

### Литература

1. Почтенный А. Е., Мисевич А. В. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, вып. 1. С. 56–61.
2. Мисевич А. В., Почтенный А. Е., Лаппо А. Н. Адсорбционно-резистивные свойства композитных пленок на основе периленовых пигментов // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. 2007. Вып. XV. С. 75–78.
3. Sol-gel preparation and properties study of  $\text{TiO}_2$  thin film for photocatalytic reduction of chromium(VI) in photocatalysis process / P. Kajitvichyanukul [et al.] // Science and Technology of Advanced Materials. 2005. No. 6. P. 352–358.

### References

1. Pochtenny A. E., Misevich A. V. The effect of adsorbed oxygen on the conductivity of lead phthalocyanine films. *Pis'ma v ZhTF* [Technical physics letter], 2003, vol. 29, issue 1, pp. 56–61 (In Russian).

2. Misevich A. V., Pochtenny A. E., Lappo A. N. Adsorption-resistive properties of composite films based on perylene pigments. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series VI, Physical-mathematical sciences and informatics, 2007, issue XV, pp. 75–78 (In Russian).

3. Kajitvichyanukul P., Ananpattarachai J., Pongpom S. Sol-gel preparation and properties study of TiO<sub>2</sub> thin film for photocatalytic reduction of chromium(VI) in photocatalysis process. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2005, no. 6, pp. 352–358.

#### Информация об авторах

**Почтенный Артем Евгеньевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pae@tut.by

**Мисевич Алексей Васильевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: misevich@rambler.ru

**Климович Станислав Александрович** – инженер, магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ska299@mail.ru

**Коваленок Анна Олеговна** – инженер, магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kovalenokangel@gmail.com

**Долгий Валерий Казимирович** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики. Белорусский государственный аграрный технический университет (220023, г. Минск, пр-т Независимости, 99, Республика Беларусь). E-mail: dvk@tut.by

**Кухто Александр Васильевич** – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета (220030, г. Минск, ул. Бобруйская, 11, Республика Беларусь). E-mail: al.kukhta@gmail.com

#### Information about the authors

**Pochtenny Artyom Evgen'yevich** – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pae@tut.by

**Misevich Aliaksei Vasil'yevich** – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: misevich@rambler.ru

**Klimovich Stanislav Aleksandrovich** – engineer, undergraduate. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ska299@mail.ru

**Kovalionok Anna Olegovna** – engineer, undergraduate. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kovalenokangel@gmail.com

**Dolgiy Valeriy Kazimirovich** – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Agrarian Technical University (99, Nezavisimosti Ave., 220023, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dvk@tut.by

**Kukhto Aleksandr Vasil'yevich** – Ph. D. (Physics and Mathematics), Leading Researcher. Research Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University (11, Bobruyskaya str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: al.kukhta@gmail.com

Поступила 12.03.2015