

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. Е. Почтенный

**ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ
НА ПОСТОЯННОМ ТОКЕ
В СОБСТВЕННЫХ И ПРИМЕСНЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ**

Минск 2016

УДК 539.213.2

Почтенный, А. Е. Прыжковая проводимость на постоянном токе в собственных и примесных органических полупроводниках : монография / А. Е. Почтенный. – Минск : БГТУ, 2016. – 171 с. – ISBN 978-985-530-509-6.

Монография посвящена созданию теоретической модели, описывающей электропроводность органических полупроводников на постоянном токе, разработке экспериментальных методов определения микроскопических параметров электропереноса в материалах, теоретическому и экспериментальному исследованию влияния адсорбированных и ионно-имплантированных примесей на электрофизические свойства органических пленок и установлению возможностей и способов управления электрическими свойствами органических пленок путем введения примесей.

Предназначена для магистрантов, аспирантов и научных работников, специализирующихся в области физики конденсированных сред, физики полупроводников, органической электроники, материалов электронной техники, сенсорики.

Табл. 6. Ил. 95. Библиогр. – 82.

Рассмотрена и рекомендована к изданию редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета.

Рецензенты :

- Шепелевич В. Г. доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела Белорусского государственного университета;
- Гременок В. Ф. доктор физико-математических наук, доцент, заведующий лабораторией физики твердого тела ГО «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»

ISBN 978-985-530-509-6 © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2016
© Почтенный А. Е., 2016

ПРЕДИСЛОВИЕ

Естественное развитие физики конденсированного состояния требует перехода от рассмотрения кристаллических твердых тел к исследованию неупорядоченных систем, обширным классом которых являются органические полупроводники, как молекулярные, так и полимерные. С практической точки зрения изучение электронных процессов в органических полупроводниках способствует обнаружению и созданию новых материалов электронной техники.

К настоящему времени созданы экспериментальные образцы солнечных батарей, светоизлучающих диодов, высоковольтных полевых транзисторов и селективных газовых сенсоров на основе органических полупроводников, при этом используются различные классы органических соединений. Одной из причин, сдерживающих разработку пригодных для широкого промышленного производства элементов органической электроники, является недостаточное знание механизмов переноса электронов в органических материалах, что препятствует целенаправленной разработке новых и оптимизации свойств известных электронных органических материалов и структур.

Цель настоящей работы – создание теоретической модели, описывающей электропроводность органических полупроводников на постоянном токе, разработка экспериментальных методов определения микроскопических параметров электропереноса в таких материалах, теоретическое и экспериментальное исследование влияния адсорбированных и ионно-имплантированных примесей на электрофизические свойства органических пленок и установление возможностей и способов управления электрическими свойствами органических пленок путем введения примесей.

Автор выражает благодарность своим коллегам Ильюшонку И. П., Долгому В. К., Мисевичу А. В., Стукалову О. М. и Лаппо А. Н., совместно с которыми был проведен ряд экспериментальных исследований по рассматриваемой тематике.

1

МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ ПРЫЖКОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ

1.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРЫЖКОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Основные черты электронной структуры упорядоченных (кристаллических) твердых тел, определяющие их электрические свойства, были вскрыты уже в пионерской работе Кронига и Пенни [1]. Наиболее принципиальный результат с точки зрения описания электропереноса этой работы заключался в том, что электроны в периодической решетке могут иметь только значения энергии в определенных интервалах, названных разрешенными электронными энергетическими зонами. Коэффициент прохождения межатомных потенциальных барьеров для электронов в этих зонах в точности равен единице. Следовательно, электронная проводимость кристаллов является процессом квантовомеханического туннелирования, но с единичной вероятностью прохождения через барьеры, поэтому такие электроны можно назвать действительно свободными и не обращать внимание на то, что это туннельный процесс, что и делалось в течение примерно тридцати лет. Такая проводимость, обусловленная резонансным электронным туннелированием в периодической решетке, получила название *зонной проводимости*.

Ключевой идеей, отражающей особенности переноса электронов в неупорядоченных системах, является идея Андерсона о локализации электронных состояний [2]. Именно локализация электронов приводит к тому, что в неупорядоченных системах может иметь место совершенно другой механизм проводимости – прыжковый. Рассмотрим вкратце суть основных представлений о локализации электронов и вытекающих из них представлений о проводимости неупорядоченных систем.

1.1.1. ЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Пусть атомы находятся в узлах правильной решетки, но уровень электрона на всех узлах разный, то есть рассматривается система периодически расположенных потенциальных ям разной глубины. Энергии электронов на различных узлах считаются

случайными величинами, и корреляция между ними отсутствует, то есть вероятность того, что некоторый узел имеет заданную энергию, не зависит от энергий остальных узлов. При этом распределение энергий E считается равномерным в некотором интервале W , то есть функция распределения будет иметь вид

$$P(E) = \begin{cases} 1/W, & |E| < W/2, \\ 0, & |E| > W/2. \end{cases} \quad (1.1)$$

Основной вопрос при рассмотрении этой модели, которая называется моделью Андерсона [2], заключается в том, чтобы определить, являются ли волновые функции электрона локализованными в окрестности конкретного узла или делокализованы в пределах всей системы. Критерий локализации, который использовал Андерсон [2], заключается в следующем: пусть в начальный момент времени волновая функция электрона совпадает с узельной функцией, соответствующей узлу i . Эта функция будет изменяться со временем, так как она не является собственной функцией гамильтониана Андерсона:

$$H = \sum_j E_j a_j^+ a_j + \sum_{j, m \neq 0} I(m) a_j^+ a_{j+m}, \quad (1.2)$$

где a^+ и a – операторы рождения и уничтожения; $I(m)$ – интеграл перекрытия.

Решение уравнения Шрёдингера дает значение квадрата модуля волновой функции $|\psi_i(t)|^2$ на узле i при больших временах t . Если состояния не локализованы, начальный волновой пакет расплывется по всей системе; тогда в бесконечной системе $\lim_{t \rightarrow \infty} |\psi_i(t)|^2 = 0$. Если же волновые функции локализованы, то расплывания не произойдет и волновая функция, приобретая со временем экспоненциально малые хвосты на соседних узлах, останется сосредоточенной примерно в той же области пространства, что и в начальный момент. Поэтому $\lim_{t \rightarrow \infty} |\psi_i(t)|^2$ окажется конечной величиной. В этом и состоит критерий Андерсона. Отметим, что если все состояния локализованы, то при нулевой температуре проводимость системы равна нулю.

Модель Андерсона содержит один безразмерный параметр W/I , где I – модуль интеграла перекрытия для соседних узлов. Результат

Андерсона [2], подтвержденный и значительным числом более поздних исследований, состоит в следующем. При достаточно больших значениях состояния локализованы. Существует критическое значение W_c / I , при котором в центре зоны впервые появляются делокализованные состояния. При дальнейшем уменьшении W / I область делокализации увеличивается, захватывая всю зону. Границы между локализованными и делокализованными состояниями называют *порогами* или *краями подвижности* [3, с. 33].

Возникновение полосы делокализованных состояний называют переходом Андерсона. Правда, нередко в этот термин вкладывают и другой смысл. Если в зоне уже существует порог подвижности, и если при изменении заполнения зоны электронами, сопровождающимся изменением положения уровня Ферми, данный уровень пересечет этот порог, то электронные свойства системы, например электропроводность, могут существенно измениться. Такое явление также называют переходом Андерсона [3, с. 36].

Более реалистичной, но и более сложной с математической точки зрения является модель Лифшица [4]. Если в модели Андерсона потенциальные ямы различной глубины располагались в узлах правильной решетки, то в модели Лифшица рассматриваются одинаковые потенциальные ямы, случайно расположенные в пространстве. При этом потенциалы ям считаются короткодействующими, а среднее расстояние между ямами – большим по сравнению и с радиусом действия потенциала, и с радиусом волновой функции, соответствующей одной яме. В этой модели, несмотря на одинаковую глубину потенциальных ям, перекрытие волновых функций соседних ям приведет к сдвигу энергетических уровней, а поскольку у разных ям ближайшие соседи оказываются на разных расстояниях, то и сдвиги окажутся различными. Отметим, что если в модели Андерсона разброс уровней и перекрытия считались независимыми и задавались произвольно, то в модели Лифшица перекрытие и разброс имеют одинаковую природу и в среднем одинаковый порядок величины, а единственным малым параметром задачи является отношение радиуса волновой функции к среднему расстоянию между ямами.

Вопрос, который необходимо выяснить при рассмотрении модели Лифшица, заключается в следующем: будут ли электронные состояния в этом случае локализованными вблизи отдельных ям или они расплывутся по всей системе. Основной результат, полу-

ченный ученым, заключается в том, что в случае, когда среднее расстояние между ямами велико по сравнению с радиусом волновой функции, электронные состояния будут локализованными, если разброс расстояний между соседними ямами будет больше, чем радиус электронного состояния. Если же разброс расстояний между соседними ямами не превышает радиуса электронного состояния, то электронные состояния будут делокализованными. Более подробно с этим вопросом можно ознакомиться, обратившись к статье [4].

Такой результат позволяет сделать вывод: в пленках органических материалов, как полимерных, так и молекулярных, имеющих малую плотность и не отличающихся особой упорядоченностью структуры, вероятность локализации электронов весьма велика, а узость разрешенных зон может привести и к полному отсутствию делокализованных состояний. В любом случае ясно, что при рассмотрении электронных процессов в органических материалах нельзя игнорировать возможность существования локализованных электронных состояний.

В заключение этого подраздела следует обратить внимание на терминологический вопрос, который регулярно возникает при обсуждении электронных свойств неупорядоченных систем – вопрос о термине «зона». Этот термин применим к неупорядоченным системам, если под зонами подразумевать разрешенные значения энергии электронов, не вкладывая в него никакого дополнительного смысла, вытекающего из периодичности решетки в случае кристаллических веществ. Именно в таком контексте и будет использоваться этот термин в дальнейшем.

1.1.2. Прыжковая проводимость и сетка сопротивлений Миллера – Абрахамса

Первые детальные исследования прыжковой проводимости были осуществлены по примесям в легированных полупроводниках. При низких температурах, порядка температуры жидкого гелия, в легированном полупроводнике «вымораживаются» носители, генерируемые за счет электронных переходов между валентной зоной и зоной проводимости и между указанными зонами и примесными уровнями. При этом единственно возможным каналом проводимости остается непосредственно туннелирование электронов между атомами примеси. Отметим, что необходимым условием такого процесса является наличие как пустых, так

и заполненных электронных состояний в системе примесных уровней, что в легированных полупроводниках достигается за счет компенсации, обусловленной введением или хотя бы даже случайным неконтролируемым наличием неосновной примеси.

Особо следует остановиться на вопросе о механизме прыжковой проводимости. Под этим термином подразумевают не прыжки электронов поверх потенциальных барьеров, отделяющих соседние центры локализации, а туннелирование электронов между этими центрами. Если в периодической структуре вероятность туннелирования сквозь межатомные барьеры равна единице (резонансное туннелирование), то в неупорядоченной структуре, электронные состояния в которой локализованы, условие резонансного туннелирования перестает выполняться и межатомные барьеры уже не являются прозрачными для электронов. Таким образом, механизмом прыжковой проводимости выступает нерезонансное туннелирование электронов между центрами локализации.

Впервые проводимость по примесям в легированных полупроводниках наблюдалась, видимо, Хангом и Глиссманом [5] в германии, легированном сурьмой. Наиболее серьезный успех тех лет в описании прыжковой проводимости на примере проводимости по примесям был достигнут Миллером и Абрахамсом [6], которые доказали применимость модели случайной сетки сопротивлений для описания этого процесса.

Миллер и Абрахамс, исходя из локализованных волновых функций электронов, вычислили вероятность перехода между двумя соседними центрами локализации с поглощением или излучением фонона, а затем число таких переходов в единицу времени. В слабом электрическом поле, нарушающем детальный баланс, возникнет ток, пропорциональный полю, вычислив который, Миллер и Абрахамс нашли сопротивление данного перехода и свели всю задачу к вычислению электропроводности эквивалентной сетки случайных сопротивлений. Сопротивление, включенное между каждой парой узлов сетки Миллера – Абрахамса, имеет вид

$$R_{ij} = R_{ij}^0 \exp(\xi_{ij}), \quad (1.3)$$

где в случае изотропных волновых функций локализованных электронов

$$\xi_{ij} = \frac{2r_{ij}}{a} + \frac{\varepsilon_{ij}}{kT}. \quad (1.4)$$

Здесь r_{ij} – расстояние между узлами i и j сетки; a – радиус локализации электрона; ϵ_{ij} – разность энергий электронов на узлах i и j сетки.

Следующая задача, требующая решения, заключается в переходе от вычисления отдельных межузельных сопротивлений к макроскопическому электросопротивлению образца и удельному электросопротивлению конкретного вещества.

1.2. ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ _____

1.2.1. ФОРМУЛЫ КУБО И КУБО – ГРИНВУДА

Указанные формулы связывают кинетические коэффициенты (коэффициенты переноса) линейных диссипативных процессов с временными корреляционными функциями соответствующих потоков [7, 8]. В принципе, эти формулы пригодны для описания переноса заряда как по делокализованным, так и по локализованным состояниям, однако использование не только формулы Кубо, но и формулы Кубо – Гринвуда связано с весьма серьезными математическими трудностями. Второй осложняющий момент применения этих формул – наличие в них параметров, экспериментальное определение которых затруднено, таких, например, как энергетическая зависимость подвижности носителей заряда.

1.2.2. МОДЕЛЬ ДИСПЕРСИОННОГО ПЕРЕНОСА

В модели дисперсионного переноса [9] рассматривается перенос пакета носителей заряда в системе с ловушками, распределенными по энергии согласно тому или иному закону. Основными недостатками модели дисперсионного переноса являются формализация понятия ловушки без привязки к конкретному центру (атому, молекуле, химической связи) в исследуемом объекте и привязка теоретической модели к конкретному типу эксперимента, осуществляемому по времяпролетной методике, однако такой тип эксперимента часто оказывается нереализуемым в пленках органических полупроводников из-за низкой подвижности носителей заряда (если, конечно, в случае прыжковой проводимости корректно говорить о подвижности в том же смысле, что и для материалов с зонным механизмом проводимости).

1.2.3. Туннельная модель Эли

Туннельная модель, видимо, впервые была предложена Эли и Парфиттом [10]. Модель Эли описывает проводимость органических полупроводников как процесс туннельного переноса электронов, что вполне соответствует действительности; в итоге эта модель на качественном уровне объясняет ряд эффектов в органических полупроводниках. Количественного же описания явлений, как правило, добиться не удается, что связано с отдельными элементами нереалистичности модели, а именно [11]: заданной треугольной формой потенциальных барьеров и, самое главное, предположением о туннелировании между нейтральными центрами локализации, в то время как вероятность туннелирования между нейтральным и ионизованным центром локализации существенно выше. Кроме того, как в данном варианте туннельной модели, так и в ряде других (см., например, [12]), предполагается, что энергия активации проводимости обусловлена энергетическим разбросом уровней локализованных электронных состояний, что плохо согласуется с рядом экспериментальных данных для неупорядоченных систем, в частности, для органических полупроводников.

1.2.4. ТЕОРИЯ ПРОТЕКАНИЯ

Вообще говоря, задача суммирования «квантовых» сопротивлений в сетке Миллера – Абрахамса сама по себе как раз не квантовая, а классическая. Это понятно из следующих элементарных рассуждений. Современная аналитическая техника позволяет определить энергетическое состояние каждого индивидуального атома в твердом теле. Значит, по крайней мере принципиально, мы можем проследить путь каждого электрона, обеспечивающего прыжковую проводимость, приписав ему некую траекторию. Это и означает, что мы можем пользоваться классическими представлениями при суммировании сопротивлений, включенных между узлами сетки Миллера – Абрахамса. Сначала мы рассмотрим «траекторию» одного электрона, вдоль которой эти сопротивления включены последовательно. Затем, считая, что все такие параллельно включенные «траектории» имеют примерно одинаковое сопротивление, полученный результат просто надо разделить на количество траекторий:

$$\rho = \text{const} \sum R_{ij}^0 \exp\left(\frac{2r_{ij}}{a} + \frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right), \quad (1.5)$$

причем, если $\varepsilon_{ij} < 0$, то значение этой величины просто принимается равным нулю. Здесь буквой ρ обозначено удельное сопротивление материала. Есть один недостаток: придется вычислять ряд функций случайных величин, а этого никто не умеет делать. Что ж, это обычная ситуация в физике и материаловедении. Значит, нужны приближенные решения.

Самый простой случай – малое разупорядочение центров локализации. Тогда все члены суммы можно считать примерно одинаковыми и удельное сопротивление будет равно

$$\rho = \rho_{03} \exp\left(\frac{2r}{a} + \frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (1.6)$$

где ρ_{03} – постоянная; r – среднее расстояние между центрами локализации; ε – энергия активации проводимости.

Полученная экспоненциальная зависимость сопротивления от расстояния между центрами локализации служит «визитной карточкой» прыжковой проводимости, и экспериментальное обнаружение такой зависимости фактически является единственным прямым доказательством прыжкового механизма проводимости конкретного материала.

Другой предельный случай – очень сильное разупорядочение. Здесь можно пользоваться методами теории протекания. *Теория протекания*, созданная в 1957 г. Бродбентом и Хаммерсли [13], является математической теорией, основную проблему которой можно сформулировать следующим образом: пусть атомы случайно распределены на узлах регулярной решетки так, что любой данный узел занят с вероятностью p . Спрашивается, чему равна вероятность $P(p)$ того, что данный атом принадлежит бесконечному кластеру? Основная теорема этой теории утверждает, что для всех значений $p < p_c$ вероятность $P(p)$ имеет меру нуль; при этом критическая концентрация p_c , которую называют *порогом протекания*, зависит от типа решетки. Созданная для решения совсем иной прикладной задачи (для расчета угольных фильтров в противогазах, используемых в шахтах), теория протекания тем не менее может быть с успехом применена для описания электропроводности сильно неупорядоченной системы. Например, основную экспоненциальную зависимость удельного сопротивления от расстояния между центрами локализации получают следующим образом.

Поскольку каждое межузельное сопротивление зависит от расстояния между центрами локализации экспоненциально, то есть очень сильно, то в каждой цепочке сопротивлений основной вклад в суммарное сопротивление внесут те межузельные сопротивления, для которых расстояние r_{\max} между центрами локализации максимально. Приблизительно, но с большой степенью точности можно записать

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{2r_{\max}}{a} + \frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (1.7)$$

Обычно в реальных материалах туннельный член $2r/a$ в показателе экспоненты существенно больше активационного ε/kT , поэтому межузельное сопротивление достаточно представить в виде

$$R_{ij} = R_{ij}^0 \exp\left(\frac{2r_{ij}}{a}\right). \quad (1.8)$$

Удельное же сопротивление материала в целом с учетом (1.7) может быть записано как

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{2r_{\max}}{a}\right). \quad (1.9)$$

Однако величина межузельного расстояния в соответствии с теорией протекания не может быть больше некоторого критического значения r_c , соответствующего порогу протекания. В противном случае протекание просто отсутствует и ток через соответствующее межузельное сопротивление не потечет. Таким образом

$$r_{\max} = r_c, \quad (1.10)$$

то есть прыжки на критическое расстояние, которое обычно называют перколяционным радиусом, целиком определяют показатель экспоненты удельного электросопротивления. Как показывают вычисления по теории протекания, перколяционный радиус

$$r_c = (0,865 \pm 0,015)N^{-1/3}, \quad (1.11)$$

где N – концентрация узлов сетки Миллера и Абрахамса, равная концентрации центров локализации, например, основных примесей в легированном полупроводнике. Тогда из (1.9)–(1.11) получаем

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\alpha}{aN^{1/3}}\right), \quad (1.12)$$

где $\alpha = 1,73 \pm 0,03$.

Таким образом, для прыжковой проводимости получена экспоненциальная зависимость удельного сопротивления от концентрации центров локализации, неоднократно подтвержденная экспериментально для легированных полупроводников и ряда органических материалов.

1.3. МОДЕЛЬ НЕРЕЗОНАНСНОГО ТУННЕЛИРОВАНИЯ _____

В данном разделе предлагается модель описания прыжковой проводимости, основанная на представлении о данном явлении как нерезонансном туннелировании электронов между центрами локализации, в определенной мере альтернативная модели Эли. В рамках предлагаемой модели считается, что каждый отдельный акт туннелирования является изоэнергетическим, а изменение проводимости с температурой обусловлено не изменением вероятности каждого отдельно взятого прыжка, а изменением распределения электронов по всей совокупности электронных состояний рассматриваемой системы.

1.3.1. ПРИНЦИПЫ ОПИСАНИЯ ПРЫЖКОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ В РАМКАХ ТУННЕЛЬНОЙ МОДЕЛИ

Прыжковая проводимость может быть описана как процесс изоэнергетического туннелирования [14]. В такой модели температурная зависимость проводимости обусловлена не изменением вероятности каждого отдельно взятого прыжка электрона между центрами локализации [15], а изменением чисел заполнения локализованных состояний при изменении температуры. Если перенос заряда осуществляется по набору уровней, распределенных в интервале энергий шириной Δ с плотностью состояний $g(E)$, то концентрация участвующих в переносе заряда электронов в интервале энергий шириной dE будет равна

$$dn = 2g(E)f(E, T)[1 - f(E, T)]dE, \quad (1.13)$$

где $f(E, T)$ – функция распределения Ферми – Дирака. Плотность тока в такой системе может быть представлена как

$$j = \int 2eV(E)g(E)f(E, T)[1 - f(E, T)]dE, \quad (1.14)$$

где e – заряд носителя; $V(E)$ – скорость направленного движения носителей заряда. Интегрирование в (1.14) ведется по всем энергиям в интервале Δ .

Если учитывать только прыжки между ближайшими соседями, а вероятность туннельных переходов представить в квазиклассическом приближении, то скорость дрейфа

$$V(E) = rv(E)P(E), \quad (1.15)$$

где r – средняя длина прыжка электрона; $v(E)$ – квазиклассическая частота периодического движения электрона в потенциальной яме; $P(E)$ – разность коэффициентов прохождения потенциального барьера в направлениях против внешнего поля и по полю соответственно.

Подставляя (1.15) в (1.14), получим соотношение

$$j = \int 2erv(E)P(E)g(E)f(E, T)[1 - f(E, T)]dE, \quad (1.16)$$

которое и определяет электропроводность, обусловленную переносом заряда по локализованным состояниям. Величина удельной проводимости σ тогда вычисляется как

$$\sigma = \partial j / \partial F, \quad (1.17)$$

где F – напряженность внешнего электрического поля.

Наблюдаемая в эксперименте энергия активации проводимости может быть вычислена как

$$E_a = -\partial(\ln j) / \partial(1/kT), \quad (1.18)$$

где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Для вычисления значений σ и E_a в конкретных материалах необходимо задать в явном виде входящие в (1.18) величины.

Функция распределения Ферми – Дирака имеет вид

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1}, \quad (1.19)$$

где E_F – уровень Ферми. Тогда произведение $f(E, T)[1 - f(E, T)]$ равно

$$f(E, T)[1 - f(E, T)] = \frac{1}{2 \left[\operatorname{ch} \left(\frac{E - E_F}{kT} \right) + 1 \right]}. \quad (1.20)$$

В больцмановском приближении, когда $|E - E_F| \gg kT$ для всех энергетических уровней, по которым осуществляется электроперенос, получим

$$f(E, T)[1 - f(E, T)] = \exp \left(- \frac{|E - E_F|}{kT} \right). \quad (1.21)$$

Частоту $\nu(E)$ можно вычислить в водородоподобном приближении [16], связав ее с кинетической энергией K как

$$\nu(E) = \frac{1}{2\pi a} \left(\frac{2K}{m} \right)^{1/2}, \quad (1.22)$$

где a – радиус локализации электрона; m – эффективная масса электрона. Используя теорему вириала для кулоновского поля ($|E| = K$) и учитывая, что для водородоподобных центров эффективную массу электрона можно выразить через радиус локализации a_0 , соответствующий энергии основного состояния E_0 , с учетом диэлектрической проницаемости вещества ϵ

$$m = \frac{\hbar^2 \epsilon}{a_0 e^2}, \quad (1.23)$$

получим окончательно для частоты

$$\nu(E) = \frac{e^2}{2\pi \epsilon \hbar} \left(\frac{a_0}{a^3} \right)^{1/2} = \frac{e^2}{2\pi \epsilon \hbar a_0} \left(1 - \frac{2\epsilon a_0 E}{e^2} \right)^{3/4}. \quad (1.24)$$

При вычислении вероятности туннелирования ограничимся пока случаем $r \gg a$, что позволяет аппроксимировать кулоновский барьер, разделяющий соседние центры локализации, прямоугольным барьером шириной r и высотой E_0 , коэффициент прохождения для которого [17]:

$$D = \frac{4k_1^2 k_2^2}{(k_1^2 + k_2^2)^2 \operatorname{sh}^2(rk_2) + 4k_1^2 k_2^2}. \quad (1.25)$$

В соотношении (1.25) $\hbar k_1 = (2mE)^{1/2}$; $\hbar k_2 = [2m(U - E)]^{1/2}$. Тогда при условии $r \gg a$ с учетом (1.23) соотношение (1.25) сводится к виду

$$D = 4 \exp\left(-\frac{2r}{a}\right), \quad (1.26)$$

где величину a можно представить как

$$a = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(E_0 - E)}}, \quad (1.27)$$

а при наличии внешнего поля с напряженностью F

$$a = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(E_0 - E \pm eFr)}}. \quad (1.28)$$

Величина $P(E)$ может быть вычислена как

$$P(E) = D_2 - D_1, \quad (1.29)$$

где коэффициенты прохождения против поля и по полю D_2 и D_1 с учетом вышеизложенного равны

$$D_{1,2} = 4 \exp\left[-\frac{2r}{\hbar} \sqrt{2m(E_0 - E \pm eFr)}\right]. \quad (1.30)$$

Используя соотношение (1.23) и учитывая, что

$$a_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE_0}}, \quad (1.31)$$

соотношение (1.30) можно переписать в виде

$$D_{1,2} = 4 \exp\left[-\frac{2r}{a_0} \sqrt{\left(1 - \frac{E}{E_0} \pm \frac{eFr}{E_0}\right)}\right]. \quad (1.32)$$

В случае слабых полей, разложив (1.32) в ряд по степеням малой величины eFr / E_0 с точностью до линейных членов ряда и вычислив разность коэффициентов прохождения против поля и по полю $D_2 - D_1$, получим

$$P(E) = \frac{16\epsilon Fr^2}{e\sqrt{1 - \frac{2\epsilon a_0 E}{e^2}}} \exp\left[-\frac{2r}{a_0} \sqrt{1 - \frac{2\epsilon a_0 E}{e^2}}\right], \quad (1.33)$$

где величина E_0 выражена как

$$E_0 = \frac{e^2}{2\epsilon a_0}. \quad (1.34)$$

Подставляя полученные соотношения (1.20), (1.24) и (1.33) в (1.16), получим выражение для плотности тока:

$$j = \frac{16e^2 r^3 F}{\pi \hbar a_0} \int \frac{\left(1 - \frac{2\epsilon a_0 E}{e^2}\right)^{1/4} \exp\left[-\frac{2r}{a_0} \sqrt{1 - \frac{2\epsilon a_0 E}{e^2}}\right] g(E)}{2\left[1 + \operatorname{ch}\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)\right]} dE. \quad (1.35)$$

Полученное выражение соответствует закону Ома и позволяет записать общее выражение для удельной проводимости в области слабых полей:

$$\sigma = \frac{16e^2 r^3}{\pi \hbar a_0} \int \frac{\left(1 - \frac{2\epsilon a_0 E}{e^2}\right)^{1/4} \exp\left[-\frac{2r}{a_0} \sqrt{1 - \frac{2\epsilon a_0 E}{e^2}}\right] g(E)}{2\left[1 + \operatorname{ch}\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)\right]} dE. \quad (1.36)$$

Обратим внимание, что для вычисления удельной проводимости необходимо знать такие параметры вещества, как характерную длину прыжка r , радиус локализации электрона a_0 , статическую диэлектрическую проницаемость ϵ , положение уровня Ферми E_F и функцию плотности состояний $g(E)$. Этот набор параметров отличается от соответствующих наборов параметров, необходимых для описания проводимости кристаллических полупроводников и металлов. Следовательно, при экспериментальном исследовании прыжковой проводимости нужно разработать и использовать и набор экспериментальных методов, иных, нежели при исследовании материалов с зонной проводимостью.

Дальнейшие вычисления требуют задания функции плотности состояний $g(E)$ в явном виде.

1.3.2. δ -ПРИБЛИЖЕНИЕ: ПРЕЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫЙ МНОЖИТЕЛЬ, ТЕМПЕРАТУРНАЯ И КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТИ ПРЫЖКОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ

В случае малой концентрации центров локализации пик плотности состояний, по которым осуществляется электроперенос, будет весьма узким. Рассмотрим пример, когда шириной этого пика можно пренебречь, то есть будем считать, что все носители, участвующие в переносе заряда, имеют одну и ту же энергию $E = 0$. Тогда соотношение (1.36) примет вид

$$\sigma = \frac{16e^2 r^3}{\pi \hbar a_0} \int \frac{\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) g(E)}{2 \left[1 + \operatorname{ch}\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) \right]} dE. \quad (1.37)$$

Если учесть, что по определению

$$\int g(E) dE = N, \quad (1.38)$$

где N – концентрация центров локализации, то (1.37) сведется к выражению

$$\sigma = \frac{16e^2 r^3 N}{\pi \hbar a_0} \frac{\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)}{2 \left[1 + \operatorname{ch}\left(-\frac{E_F}{kT}\right) \right]}. \quad (1.39)$$

Если уровень Ферми отстоит далеко от пика плотности состояний, обеспечивающих электроперенос, то есть $E_F \gg kT$, то получим выражение (1.39) в бoльцмановском приближении

$$\sigma = \frac{16e^2 r^3 N}{\pi \hbar a_0} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right), \quad (1.40)$$

которое совпадает с традиционным выражением для прыжковой проводимости [15]:

$$\sigma = \sigma_{03} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (1.41)$$

Часто [15], исходя из самой логики теории протекания, предпочтительнее использовать выражение не для удельной проводимости σ , а для удельного сопротивления $\rho = 1 / \sigma$:

$$\rho = \rho_{03} \exp\left(\frac{2r}{a_0}\right) \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right). \quad (1.42)$$

Прежде всего отметим, что полученные соотношения позволяют вычислить величину предэкспоненциального множителя σ_{03} (или ρ_{03}). Следует при этом также заметить, что наиболее точные известные рассчитанные значения этой величины отличаются от экспериментальных примерно в 20 раз [15]. Сопоставляя (1.41) и (1.42) с (1.40), получим соответственно

$$\sigma_{03} = \frac{16e^2 r^3 N}{\pi \hbar a_0}, \quad (1.43)$$

$$\rho_{03} = \frac{\pi \hbar a_0}{16e^2 r^3 N}. \quad (1.44)$$

Оба соотношения содержат безразмерное произведение $r^3 N$, численное значение которого зависит от пространственного распределения центров локализации. Здесь возможны, вообще говоря, три случая.

Если разупорядочение системы слабое, то произведение $r^3 N$ определяется типом кристаллической решетки. Например, в случае простой кубической решетки

$$r^3 N = 1. \quad (1.45)$$

Если центры локализации распределены в пространстве случайным образом, то будет выполняться соотношение

$$\frac{4}{3} \pi r^3 N = 1, \text{ или } r^3 N = 0,24. \quad (1.46)$$

При этом, однако, вместо среднего расстояния между центрами локализации следует скорее подставить критическое расстояние r_c , соответствующее порогу протекания [15]. Тогда связь между величинами r и N будет выглядеть как [15]

$$\frac{4}{3} \pi r_c^3 N = 2,7, \text{ или } r_c^3 N = 0,64. \quad (1.47)$$

Как показывает соотношение (1.41), температурная зависимость проводимости имеет обычный «полупроводниковый» вид, то есть экспоненциально возрастает с температурой и линеаризуется в координатах $\ln \sigma - 1/T$. Если ввести обозначение для туннельного множителя

$$\sigma_0 = \frac{16e^2 r^3 N}{\pi \hbar a_0} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right), \quad (1.48)$$

то температурную зависимость проводимости можно записать в традиционном виде:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1.49)$$

где энергия активации равна разности энергий между уровнем Ферми и пиком (максимумом) плотности состояний, по которым осуществляется электроперенос.

Зависимость удельной проводимости от концентрации центров локализации будет определяться как концентрационной зависимостью туннельного множителя, так и концентрационной зависимостью энергии активации проводимости. Концентрационную зависимость туннельного множителя обычно представляют для величины $\rho_0 = 1/\sigma_0$, и, в соответствии с вышеизложенным, она будет иметь вид

$$\rho_0 = \frac{\pi \hbar a_0}{16e^2 r^3 N} \exp\left(\frac{2r}{a_0}\right). \quad (1.50)$$

Поскольку в соотношение (1.50) входят и характерная длина прыжка r , и концентрация центров локализации N , одну из этих величин следует выразить через другую, используя одну из формул (1.45)–(1.47). Избавившись в (1.50) от r , получим именно концентрационную зависимость предэкспоненциального множителя ρ_0 в температурной зависимости сопротивления в следующих трех вариантах для случаев (1.45), (1.46) и (1.47) соответственно:

$$\rho_0 = \frac{\pi \hbar a_0}{16e^2} \exp\left(\frac{2}{a_0 N^{1/3}}\right), \quad (1.51)$$

$$\rho_0 = \frac{\pi \hbar a_0}{3,84e^2} \exp\left(\frac{1,24}{a_0 N^{1/3}}\right), \quad (1.52)$$

$$\rho_0 = \frac{\pi \hbar a_0}{10,24 e^2} \exp\left(\frac{1,73}{a_0 N^{1/3}}\right). \quad (1.53)$$

Полученные выражения (1.44), (1.51)–(1.53) могут быть сопоставлены с известными из литературы экспериментальными данными для легированных полупроводников.

Остановимся вначале на механизме возникновения прыжковой проводимости в легированных полупроводниках. Эта проводимость обусловлена непосредственным туннелированием электронов между примесными атомами в полупроводнике. Поскольку примесные атомы образуют в объеме полупроводника неупорядоченную решетку, электронные состояния этих атомов являются локализованными, а сами атомы представляют собой центры локализации. Следовательно, такая проводимость является прыжковой. Естественно, это нерезонансное туннелирование электронов между примесными атомами и соответствующая им прыжковая проводимость могут реализовываться при любых температурах. Однако, поскольку величина проводимости, обусловленной локализованными электронами, существенно меньше, чем величина проводимости, обусловленной делокализованными электронами, прыжковая проводимость не наблюдается на фоне зонной. Исключить наличие зонной проводимости можно посредством глубокого (примерно до температуры жидкого гелия) охлаждения полупроводника. В этом случае количество носителей заряда в валентной зоне и зоне проводимости становится ничтожным и прыжковый перенос электронов по примесям – единственно возможный канал проводимости полупроводника. Действительно, прыжковая проводимость при указанных условиях неоднократно наблюдалась в ряде полупроводников, таких, как германий, кремний, арсенид галлия, фосфид индия, легированных различными примесями [5, 18–28].

В табл. 1.1 приведены результаты расчетов предэкспоненциального множителя ρ_{03} для различных значений радиуса локализации a_0 по формуле (1.44) с учетом формул (1.45)–(1.47).

Поскольку распределение примесей в легированном полупроводнике случайное, то для вычисления предэкспоненциального множителя ρ_0 в температурной зависимости сопротивления следует использовать соотношение (1.53). Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными приведено на рис. 1.1. При этом экспериментальные данные для германия, легированного сурьмой, взяты из работы [18], а для арсенида галлия – из работ [25–27].

Таблица 1.1

**Значения предэкспоненциального множителя ρ_{03} ,
рассчитанные по формуле (1.44)**

Материал	a_0 , нм	ρ_{03} , Ом · м		
		$r^3N = 1$	$r^3N = 0,24$	$r^3N = 0,64$
Si-B	2,1	$1,69 \cdot 10^{-6}$	$4,05 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$
Ge-P	3,8	$3,06 \cdot 10^{-6}$	$7,33 \cdot 10^{-7}$	$1,96 \cdot 10^{-6}$
Ge-Sb	4,3	$3,46 \cdot 10^{-6}$	$8,30 \cdot 10^{-7}$	$2,21 \cdot 10^{-6}$
Ge-Cu	4,7	$3,78 \cdot 10^{-6}$	$9,07 \cdot 10^{-7}$	$2,42 \cdot 10^{-6}$
Ge-As	5,3	$4,27 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$2,73 \cdot 10^{-6}$
Ge-In	8,7	$7,00 \cdot 10^{-6}$	$1,68 \cdot 10^{-6}$	$4,48 \cdot 10^{-6}$
Ge-Ga	9,0	$7,25 \cdot 10^{-6}$	$1,74 \cdot 10^{-6}$	$4,64 \cdot 10^{-6}$
<i>n</i> -InP	7,7	$6,20 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^{-6}$	$3,97 \cdot 10^{-6}$
<i>n</i> -GaAs	9,7	$7,81 \cdot 10^{-6}$	$1,87 \cdot 10^{-6}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$

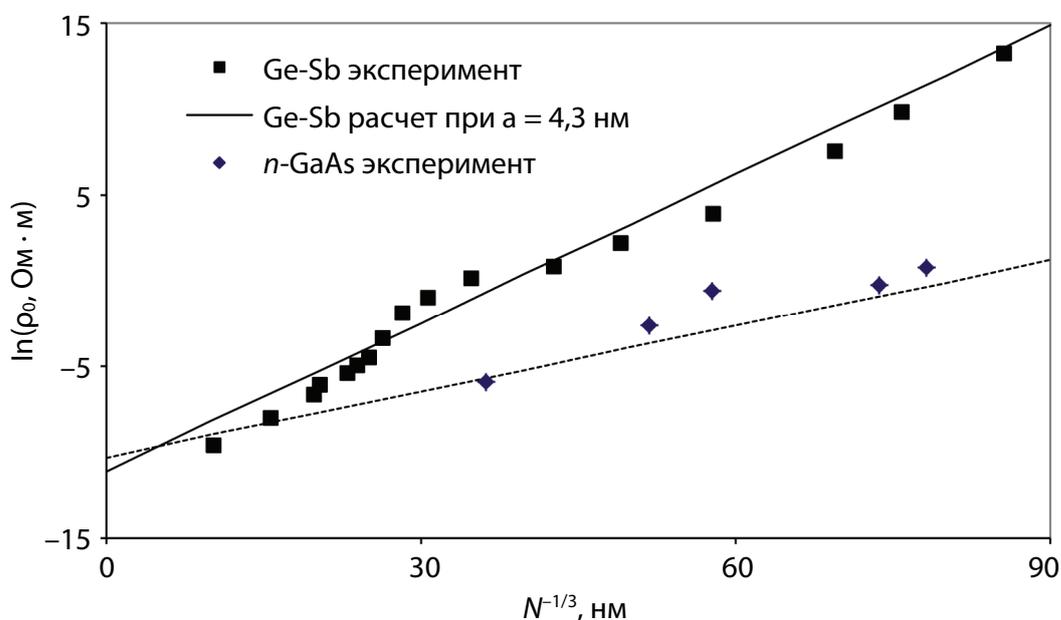


Рис. 1.1. Экспериментальные (точки) и теоретические (линии) концентрационные зависимости предэкспоненциального множителя в температурной зависимости удельного сопротивления

Как показывает рис. 1.1, результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными, что подтверждает справедливость приведенной модели, в частности, результатов расчета предэкспоненциальных множителей ρ_{03} и ρ_0 . Следует отметить, что в расчетах не содержится ни одного подгоночного параметра.

Центрами локализации в легированных полупроводниках служат атомы основной примеси. Однако, для реализации прыж-

ковой проводимости необходимо наличие не только электронов на центрах локализации, с которых осуществляется туннелирование, но и пустых электронных состояний на тех центрах локализации, на которые осуществляется туннелирование. В легированных полупроводниках это условие обеспечивается присутствием компенсирующих примесей. Такие примеси могут вводиться специально, либо образовываться при легировании (например, при облучении германия нейтронами [21, 23]), либо же просто представлять собой остаточные примеси, всегда присутствующие в полупроводнике в остаточных количествах при любой степени очистки.

Несколько слов следует сказать об использовании в расчетных формулах макроскопической диэлектрической проницаемости ϵ . Радиусы локализации электронов в примесных состояниях полупроводников составляют десятки ангстрем, то есть существенно превышают межатомные расстояния. Следовательно, применение макроскопической диэлектрической проницаемости при описании проводимости легированных полупроводников является вполне оправданным. В органических материалах радиусы локализации электронов близки к характерным размерам атомных волновых функций (см., например, [32]), вследствие чего использование макроскопической диэлектрической проницаемости становится неправомерным.

Итак, свойства локализованных (примесных) состояний в легированных полупроводниках полностью соответствуют условиям применимости изложенной в данном разделе модели. Следовательно, сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными для легированных полупроводников позволяет сделать вывод о справедливости предложенной теоретической модели прыжковой проводимости.

1.3.3. ВЕРОЯТНОСТЬ ТУННЕЛИРОВАНИЯ ПРИ МАЛЫХ ДЛИНАХ ПРЫЖКА И ПРИМЕНИМОСТЬ КВАЗИКЛАССИЧЕСКОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ

Концентрационная зависимость проводимости определяется в первую очередь показателем экспоненты туннельного множителя, который в общем виде можно записать как

$$\sigma_0 = \sigma_{03} \exp\left(-\frac{\beta r}{a_0}\right), \quad (1.54)$$

где величина β зависит от связи между r и N и способа усреднения длин прыжка. При выполнении условия $r \gg a_0$ потенциальный барьер, отделяющий соседние центры локализации, можно считать прямоугольным, и величина β в выражении (1.54) будет постоянной величиной. Это означает, что концентрационная зависимость удельной проводимости в координатах $\ln \sigma_0 - r$ будет линейной. Тем не менее, известно [15], что при значениях $r / a_0 < 10$ наблюдаются отклонения от указанной линейности. Формально это означает, что величина β в выражении (1.54) зависит от r . Фактически же такое отклонение может быть связано с тем, что потенциальный барьер, отделяющий соседние центры локализации, не является прямоугольным, это и рассматривается в данном разделе [29].

Расчет вероятности туннелирования будем вести в квазиклассическом приближении [30], в соответствии с которым

$$D = D_0 \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} [2m(V - E)]^{1/2} dx \right\}, \quad (1.55)$$

где x_1 и x_2 – координаты точек поворота; V – потенциальная энергия электрона.

В процессе прыжковой проводимости электроны переходят с нейтрального центра локализации на ионизированный. Поскольку в случае слабо компенсированных полупроводников и органических материалов ионизированные центры локализации редки, можно учитывать только взаимодействие ближайших соседей. Пусть расстояние между ближайшими центрами локализации $r = 2R$, тогда потенциальная энергия электрона определяется выражением

$$V(x) = -\frac{2e^2 R}{\epsilon(R^2 - x^2)}. \quad (1.56)$$

Ось x проходит через рассматриваемые центры локализации, координаты которых R и $-R$.

Центры локализации будем считать водородоподобными и, поскольку учитывается взаимодействие только между ближайшими соседями, полная энергия электрона может быть вычислена как энергия электрона в молекулярном ионе водорода. Для расчета вероятности туннелирования в [29] получена аналитическая аппроксимация точного значения полной энергии электрона в молекулярном ионе водорода в виде

$$E = -\frac{e^2(z + \gamma)}{2\epsilon a_0(z - \zeta)}, \quad (1.57)$$

где $z = r / a_0$ – расстояние между центрами локализации, выраженное в величинах боровского радиуса, $\gamma = 1,111$ и $\zeta = 0,743$ – численные константы.

Выражение (1.57) аппроксимирует значение полной энергии электрона в молекулярном ионе водорода для $z \leq 3$ с точностью, не меньшей, чем 1,5%.

Для того чтобы получить зависимость вероятности туннелирования электрона от расстояния между соседними центрами локализации, перепишем соотношение (1.56) в виде

$$V(x) = -\frac{4e^2 a_0 z}{\epsilon(a_0^2 z^2 - 4x^2)} \quad (1.58)$$

и, подставляя (1.57) и (1.58) в (1.55), получим

$$D = D_0 \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \left[2m \left(\frac{e^2(z + \gamma)}{2\epsilon a_0(z - \zeta)} - \frac{4e^2 a_0 z}{\epsilon(a_0^2 z^2 - 4x^2)} \right)^{1/2} \right] dx \right\}, \quad (1.59)$$

или, выражая эффективную массу электрона в соответствии с (1.23),

$$D = D_0 \exp \left\{ -\frac{2}{a_0} \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{z + \gamma}{z - \zeta} - \frac{8a_0^2 z}{a_0^2 z^2 - 4x^2} \right)^{1/2} dx \right\}. \quad (1.60)$$

Для определения координат точек поворота используем условие $V = E$, или

$$\frac{z + \gamma}{z - \zeta} = \frac{8a_0^2 z}{a_0^2 z^2 - 4x^2},$$

откуда следует

$$x_{1,2} = \pm \frac{a_0 z}{2} \left[1 - \frac{8(z - \zeta)}{z + \gamma} \right]^{1/2}. \quad (1.61)$$

Введя для удобства расчетов безразмерную переменную $y = x / a_0$ и учитывая, что подынтегральная функция в (1.60) четная, получим

$$D = D_0 \exp[-\eta(z)], \quad (1.62)$$

где

$$\eta(z) = 4 \int_0^{y_0} \left(\frac{z + \gamma}{z - \zeta} - \frac{8z}{z^2 - 4y^2} \right)^{1/2} dy, \quad (1.63)$$

а y_0 равно

$$y_0 = \frac{z}{2} \left[1 - \frac{8(z - \zeta)}{z(z + \gamma)} \right]^{1/2}. \quad (1.64)$$

Результаты численного расчета $\eta(z) = \ln(D_0 / D)$ как функции z показывают отклонение от линейности как величины η , так и, соответственно, удельного сопротивления при $z < 10$, что и наблюдается экспериментально для прыжковой проводимости в легированных полупроводниках [15].

Поскольку, как это следует из сопоставления соотношений (1.54) и (1.62), $\beta = d\eta / dz$, вычислим эту величину для сопоставления с экспериментальными данными:

$$\beta = 4 \frac{d}{dz} \left[\int_0^{y_0} \left(\frac{z + \gamma}{z - \zeta} - \frac{8z}{z^2 - 4y^2} \right)^{1/2} dy \right]. \quad (1.65)$$

Учитывая, что интеграл в (1.65) является интегралом, зависящим от параметра, получим

$$\begin{aligned} \beta = 4 \left[\int_0^{y_0} \frac{d}{dz} \left(\frac{z + \gamma}{z - \zeta} - \frac{8z}{z^2 - 4y^2} \right)^{1/2} dy + \right. \\ \left. + \left(\frac{z + \gamma}{z - \zeta} - \frac{8z}{z^2 - 4y_0^2} \right)^{1/2} \frac{dy_0}{dz} \right]. \end{aligned} \quad (1.66)$$

Поскольку из определения точек поворота следует, что подкоренное выражение во втором слагаемом (1.66) равно нулю, то после дифференцирования получаем

$$\beta = 2 \int_0^{y_0} \left\{ \frac{8(z^2 + y^2) / (z^2 - 4y^2)^2 - (\zeta + \gamma) / (z - \zeta)^2}{\left[(z + \gamma) / (z - \zeta) - 8z / (z^2 - 4y^2) \right]^{1/2}} \right\} dy. \quad (1.67)$$

Результаты расчетов β по формуле (1.67) показывают, что величина β не является константой и лишь асимптотически стремится к значению $\beta = 2$ при $z \rightarrow \infty$. Соответственно, $\eta(z)$ лишь асим-

птотически стремится к линейной функции при $z \rightarrow \infty$. По мере уменьшения z отклонение от линейной зависимости становится все более заметным, что согласуется с экспериментальными данными как для легированных полупроводников [15], так и для органических материалов [31].

Рассмотрим вопрос о применимости квазиклассического приближения к расчету вероятности туннелирования в данном случае. Для справедливости полученного результата необходимо, чтобы выполнялось условие для длины волны $\hat{\lambda}$ де Бройля $|d\hat{\lambda}/dx| \ll 1$ во всей области изменения x , за исключением узких интервалов, непосредственно примыкающих к точкам поворота. Используя значение

$$\hat{\lambda} = \frac{\hbar}{[2m(V - E)]^{1/2}},$$

получим

$$\left| \frac{d\hat{\lambda}}{dx} \right| = \frac{32z|x|}{a_0[z^2 - 4(x/a_0)^2]^2 \left| (z + \gamma)/(z - \zeta) - 8z/[z^2 - 4(x/a_0)^2] \right|^{3/2}}. \quad (1.68)$$

Учитывая, что в точках поворота $E = V(x_0)$, где x_0 – координата точки поворота, будем иметь

$$\left| \frac{d\hat{\lambda}}{dx} \right| = \frac{a_0^2|x|[z^2 - 4(x/a_0)^2]^{3/2}}{4\{2z[z^2 - 4(x/a_0)^2]\}^{1/2}|x_0^2 - x^2|^{3/2}}, \quad (1.69)$$

что много меньше единицы при всех значениях x , кроме областей неквазиклассичности в окрестности точек поворота, ширину которых Δx определим, полагая в выражении (1.69)

$$|x| \approx x_0,$$

$$|x_0^2 - x^2| \approx 2\Delta x x_0,$$

$$\left| \frac{d\hat{\lambda}}{dx} \right| \approx 1.$$

Тогда из (1.69) имеем

$$\Delta x = \frac{1}{4} \left\{ \frac{a_0^2[z^2 - 4(x/a_0)^2]^2}{4x_0^2} \right\}^{1/3}. \quad (1.70)$$

Применимость квазиклассического приближения требует выполнения неравенства $|\Delta x / x_0| \ll 1$, что означает узость интервалов неквазиклассичности по сравнению с шириной барьера. Подставляя в (1.70) выражение для координат точек поворота (1.61) и делая необходимые преобразования, окончательно получаем

$$\frac{\Delta x}{x_0} = \left\{ \frac{1}{z} \left[\frac{2(z - \zeta)}{z^2 - z(8 - \gamma) + 8\zeta} \right]^2 \right\}^{1/3}. \quad (1.71)$$

Результаты расчетов по формуле (1.71) показывают, что квазиклассическое приближение ($|\Delta x / x_0| \ll 1$) применимо при $z \geq 10$.

При рассмотрении прыжковой проводимости представляет интерес и область $z < 10$. Выполненный анализ показывает [29], что при $z < 10$ потенциальный барьер (1.58) может быть аппроксимирован параболой с погрешностью, не превышающей 10%, причем чем меньше z , тем выше точность такой аппроксимации. Так как при параболической форме барьера квазиклассическое решение совпадает с точным [30], полученные выше выражения для вероятности туннелирования электрона справедливы и при $z < 10$.

Таким образом, приведенное в предыдущих подразделах описание прыжковой проводимости и вероятности туннельных переходов электрона между соседними центрами локализации в рамках квазиклассического приближения справедливо при любых расстояниях между центрами локализации и может быть корректно использовано для описания зависимости проводимости и предэкспоненциального множителя в температурной зависимости проводимости от концентрации центров локализации.

1.3.4. ЛИНЕЙНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ: КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОВОДИМОСТИ

Как было показано в подразделе 1.3.1, температурная зависимость прыжковой проводимости при $r \gg a_0$ описывается соотношением (1.49):

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

где $E_a = E_F$, то есть энергии Ферми, отсчитанной от пика плотности состояний в зоне, по которой осуществляется электроперенос. В случае легированных полупроводников эта энергия будет отсчитываться от пика плотности состояний, соответствующих основным примесям [15]. Действительно, зависимость вида (1.49) неоднократно наблюдалась для прыжковой проводимости в легированных полупроводниках.

Поскольку, как было показано в [33], для слабо легированных и слабо компенсированных полупроводников

$$E_F = 0,61 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} = 0,99 \frac{e^2 N^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \approx \frac{e^2 N^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad (1.72)$$

то имеется возможность сопоставления теоретической модели с экспериментальными данными. Напомним, что в легированных полупроводниках концентрацией центров локализации является концентрация основной примеси.

На рис. 1.2 точками обозначены экспериментальные данные для германия, легированного фосфором [22], сурьмой [18] и галлием [21].

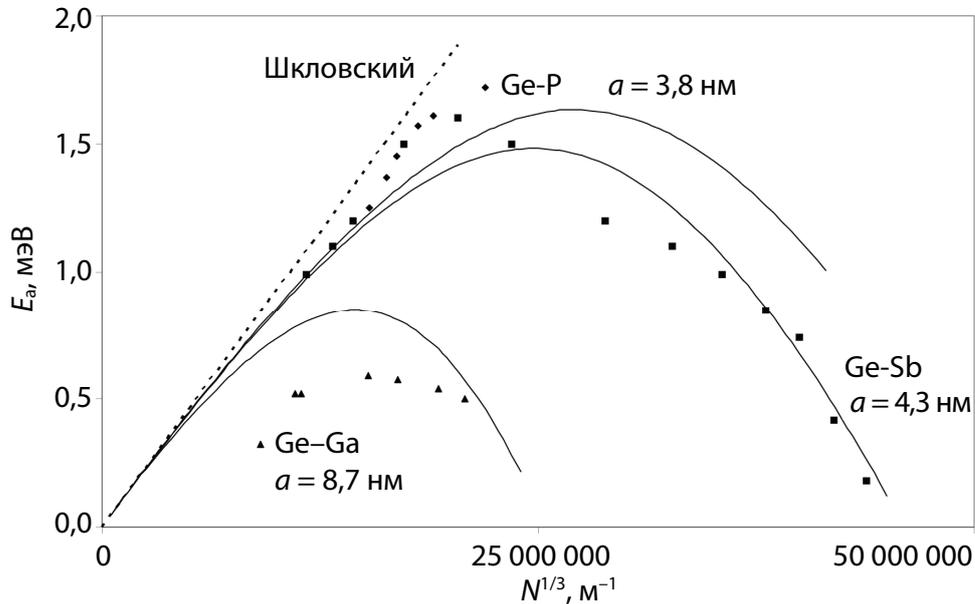


Рис. 1.2. Зависимости энергии активации прыжковой проводимости легированного германия от концентрации основной примеси: точки – экспериментальные данные; сплошные линии – расчет по предложенной модели; пунктирная линия – расчет по модели Шкловского – Эфроса

Радиусы локализации электронов в этих примесных состояниях германия составляют, нм: для фосфора – 3,8, для сурьмы – 4,3, для галлия – 9,0 [15]. Пунктирной линией нанесены результаты расчета по модели Шкловского – Эфроса, то есть по формуле (1.72) [15, 33].

Как показывает рис. 1.2, соотношение (1.72) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными для наименее легированных образцов германия. При увеличении концентрации примеси наблюдается отклонение от соотношения (1.72). При некоторой концентрации примеси $N = N_m$ зависимость $E_a(N)$ имеет максимум, после чего энергия активации уменьшается с ростом концентрации примеси. Отметим также, что значение N_m тем больше, чем меньше эффективный радиус локализации электронов в примесных состояниях.

В соответствии с моделью Шкловского – Эфроса рост энергии активации проводимости при увеличении концентрации основной примеси обусловлен удалением уровня Ферми от максимума плотности примесных состояний при возрастании объемной концентрации этих состояний. При этом считается, что плотность примесных состояний представляет собой узкий пик, шириной которого можно пренебречь. Однако, поскольку при увеличении концентрации центров локализации происходит уширение зоны, обеспечивающей электроперенос, необходимо рассмотреть возможное влияние этого уширения на прыжковую проводимость и энергию активации прыжковой проводимости [34].

Будем полагать, что величины $\nu(E)$ и $P(E)$ в выражении (1.16) слабо зависят от энергии в интервале энергий, вносящих вклад в проводимость, так что в (1.16) могут быть подставлены значения $\nu(0)$. Плотность состояний аппроксимируем линейной функцией:

$$g(E) = g(0) \left(1 - \frac{E}{\Delta} \right), \quad (1.73)$$

где Δ – ширина зоны, по которой осуществляется электроперенос.

Ограничимся вначале больцмановским приближением, которое будет справедливо при условии

$$\frac{E_F - \Delta}{kT} \gg 1. \quad (1.74)$$

С учетом указанных условий (1.16) сводится к виду

$$j = 2erv(0)P(0)g(0)\int_0^{\Delta}\left(1 - \frac{E}{\Delta}\right)\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)dE. \quad (1.75)$$

Подставляя (1.75) в (1.18), получим

$$E_a = 2kT + E_F - \Delta \frac{1 - \exp(-\Delta / kT)}{1 - (1 + \Delta / kT)\exp(-\Delta / kT)}. \quad (1.76)$$

Величину Δ в приближении эффективной массы можно представить как [16]

$$\Delta = \frac{z_0 a_0 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} = \frac{z_0 a_0 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon} \left(\frac{4\pi N}{3}\right)^{2/3}, \quad (1.77)$$

где z_0 – координационное число.

В формуле (1.77) использовано соотношение (1.53), связывающее величины r и N , так как пространственное распределение примесей в легированном полупроводнике можно считать случайным.

Как показывают конкретные расчеты по формуле (1.77), при выполнении условия (1.74) формулу (1.76) с высокой степенью точности можно заменить формулой

$$E_a = E_F - \Delta, \quad (1.78)$$

или, с учетом (1.72) и (1.77)

$$\begin{aligned} E_a &= \frac{e^2 N^{1/3}}{4\pi\epsilon_0 \epsilon} - \frac{z_0 a_0 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon} \left(\frac{4\pi N}{3}\right)^{2/3} = \\ &= \frac{e^2 N^{1/3}}{4\pi\epsilon_0 \epsilon} \left[1 - z_0 a_0 N^{1/3} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3}\right]. \end{aligned} \quad (1.79)$$

На рис. 1.2 представлены результаты расчетов по формуле (1.79) энергии активации проводимости по примесям в германии. Для расчетов брали численные значения $\epsilon = 15,4$; $z_0 = 6$. В качестве радиусов локализации электронов в примесных состояниях, как уже отмечалось выше, использованы общепринятые значения, нм: для фосфора – 3,8, для сурьмы – 4,3, для галлия – 9,0 [15].

Как показывает рис. 1.2, результаты расчета по формуле (1.79) правильно описывают ход концентрационной зависимости энергии активации проводимости по примесям в легированном германии,

отражая снижение и смещение к меньшим концентрациям максимума этой зависимости при увеличении радиуса примесного состояния. Количественное согласие теоретических и экспериментальных результатов с учетом того, что в расчетах не использовались подгоночные параметры, также является удовлетворительным.

С физической точки зрения наличие экстремума на концентрационных зависимостях энергии активации проводимости в рамках предложенной модели обусловлено тем, что с ростом концентрации примеси происходят два конкурирующих процесса – удаление уровня Ферми от пика плотности примесных состояний и рост ширины этого пика. Первый из указанных процессов преобладает при малых концентрациях, а при дальнейшем увеличении концентрации примесных центров начинает преобладать второй. Поскольку в соответствии с формулой (1.78) энергия активации проводимости фактически равна энергетическому зазору между краем пика плотности примесных состояний и уровнем Ферми, именно отмеченные выше конкурирующие процессы приводят к наличию максимума на концентрационной зависимости энергии активации проводимости.

Анализ соотношения (1.79) показывает, что энергия активации проводимости имеет максимум при концентрации центров локализации N_m , равной

$$N = N_m = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{1}{2z_0 a_0} \right)^3, \quad (1.80)$$

или, иначе говоря, независимо от типа примеси максимум будет соответствовать одному и тому же значению $N_m a_0^3$, что и отражено на рис. 1.2 и внешне напоминает закон смещения Вина для спектра теплового излучения.

Уточнение предложенной модели может проводиться в двух направлениях с использованием: функции распределения Ферми – Дирака вместо функции распределения Больцмана и описания плотности состояний гауссовой функцией, более соответствующей электронным состояниям в неупорядоченной системе, вместо линейной функции. Соответствующие расчеты [35] показывают, что оба эти уточнения приводят к лучшему согласию теоретических и экспериментальных значений энергии активации прыжковой проводимости в легированном германии, особенно в области больших

концентраций примеси. Тем не менее принципиального отличия от приведенных выше выводов и результатов не наблюдается, в связи с чем подробно эти уточнения здесь рассматриваться не будут, за исключением некоторых следствий, описываемых в следующем подразделе.

**1.3.5. ГАУССОВА ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ:
ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ
АКТИВАЦИИ ПРОВОДИМОСТИ**

Наиболее реалистичной функцией, описывающей плотность электронных состояний в полностью разупорядоченной системе, является гауссова (см., например [3, 8, 15, 36]):

$$g(E) = g(0) \exp\left(-\frac{E^2}{2\delta^2}\right), \quad (1.81)$$

где E – энергия электрона, отсчитанная от максимума плотности состояний; $g(0)$ – плотность состояний при $E = 0$; δ – дисперсия гауссовой функции.

Рассмотрим вопрос о том, каким образом будет выглядеть температурная зависимость проводимости с учетом соотношения (1.81).

Условием нормировки для гауссовой плотности состояний является

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(E) dE = N. \quad (1.82)$$

Тогда, поскольку

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi}, \quad (1.83)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(E) dE = \int_{-\infty}^{\infty} g(0) \exp\left(-\frac{E^2}{2\delta^2}\right) dE = g(0) \delta \sqrt{2\pi} = N, \quad (1.84)$$

откуда

$$g(0) = \frac{N}{\delta \sqrt{2\pi}}, \quad (1.85)$$

$$g(E) = \frac{N}{\delta \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{E^2}{2\delta^2}\right). \quad (1.86)$$

Ограничимся вначале больцмановским приближением:

$$f(E)[1 - f(E)] = \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right), \quad (1.87)$$

а также будем считать, что

$$\begin{aligned} v(E) &= v(0), \\ P(E) &= P(0). \end{aligned} \quad (1.88)$$

Тогда, учитывая, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-px^2 - qx) dx = \sqrt{\frac{\pi}{p}} \exp\left(\frac{q^2}{4p}\right), \quad (1.89)$$

если $\text{Re } p > 0$, получим для удельной проводимости

$$\sigma = \frac{16e^2 Nr^3}{\pi \hbar a_0 \delta \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{2r}{a_0} - \frac{E_F}{kT}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{E}{kT} - \frac{E^2}{2\delta^2}\right) dE, \quad (1.90)$$

откуда

$$\sigma = \frac{16e^2 Nr^3}{\pi \hbar a_0} \exp\left(-\frac{2r}{a_0} - \frac{E_F - \frac{\delta^2}{2kT}}{kT}\right). \quad (1.91)$$

Таким образом, в случае гауссовой плотности состояний энергия активации проводимости

$$E_a = E_F - \frac{\delta^2}{2kT}, \quad (1.92)$$

то есть зависит от температуры, увеличиваясь при нагревании, асимптотически стремясь к значению E_F при $\delta \rightarrow 0$, а именно при узких зонах (очень малых концентрациях центров локализации) и при $T \rightarrow \infty$.

Здесь интересен сам факт зависимости энергии активации проводимости от температуры, а именно, убывания энергии активации при нагревании. Такое поведение нередко наблюдается экспериментально в различных классах неупорядоченных материалов [3, 8, 15, 36], при этом обычно затруднительно определить конкретный вид температурной зависимости проводимости с достаточной степенью точности. Часто такое поведение объясняют, ис-

пользуя концепцию о проводимости с переменной длиной прыжка [3]. Однако сам автор этой концепции Н. Мотт отмечает [3], что это поведение вовсе не обязательно связано с переменной длиной прыжка, то есть однозначное объяснение температурной зависимости энергии активации пока отсутствует.

Еще один момент, связанный с возможной гауссовой формой функции плотности состояний, заключается в следующем. Зонная проводимость кристаллических полупроводников обеспечивается переносом электронов у дна зоны проводимости и дырок у потолка валентной зоны. Причиной этого является то, что функция плотности состояний зависит от энергии намного слабее, чем экспоненциальная функция распределения Ферми – Дирака (в рамках модели Зоммерфельда плотность состояний пропорциональна квадратному корню из энергии). Следовательно, произведение плотности состояний на функцию распределения, входящее в выражение для проводимости, имеет острый максимум около краев разрешенных зон на расстоянии $kT / 2$ от этих краев. Если же функция плотности состояний зависит от энергии сильнее, чем функция распределения Ферми – Дирака (например, является, как в рассмотренном случае, гауссовой функцией), то полоса переноса уже будет находиться в глубине зоны, там, где будет иметь максимум произведение $g(E)f(E, T)[1 - f(E, T)]$. Поскольку положение этого максимума зависит от температуры, постольку от температуры будет зависеть положение полосы переноса относительно уровня Ферми и, следовательно, энергия активации проводимости.

Конечно, такая зависимость будет проявляться только при ширине зоны, заметно превышающей тепловую энергию kT . В случае же узких зон с шириной порядка kT , что характерно для органических материалов, поправка, обусловленная шириной зоны, будет очень мала по сравнению с расстоянием от максимума плотности состояний до уровня Ферми и ее можно не учитывать.

1.3.6. ИНЖЕКЦИЯ ЗАРЯДА

В ОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Как отмечалось ранее, для реализации прыжковой проводимости необходимо, чтобы на центрах локализации имелись как заполненные электронами, так и пустые состояния. В легированных полупроводниках такая ситуация обеспечивается наличием компенсирующих примесей. В органических же материалах причины

одновременного наличия заполненных и пустых состояний не столь очевидны. Одной из таких причин может быть инжекция электронов либо дырок из контактов [37]. Действительно, Роуз экспериментально показал [38], что при пропускании через органические материалы электрического тока в образце накапливается объемный заряд, однако вклад инжектированных носителей в общую проводимость органических материалов не был определен. В связи с этим здесь рассматривается прямой метод измерения заряда, инжектированного в полимерные пленки, позволяющий по величине и кинетике накопления объемного заряда определить подвижность и объемную концентрацию инжектированных носителей заряда и провести сравнение рассчитанной на основе этих данных проводимости с величиной стационарной проводимости исследованных материалов на постоянном токе [39].

Величина инжектированного заряда растет со временем t после подачи напряжения U на образец как [37]

$$q(t) = \frac{q_0}{1 - t / 2t_0}, \quad (1.93)$$

где $q_0 = CU$, C – емкость образца; t_0 – время пролета в условиях прохождения тока, не ограниченного объемным зарядом, при том же напряжении.

Такой рост наблюдается до момента времени $t_1 \approx 0,8t_0$, а затем величина заряда уменьшается, возможно, осциллируя, и по истечении промежутка времени $t \approx 2t_0$ достигает стационарного значения $q_{st} \approx 1,5q_0$. По времени накопления объемного заряда можно определить дрейфовую подвижность носителей:

$$\mu = \frac{0,8l^2}{t_1 U}, \quad (1.94)$$

где l – толщина образца.

Объемная концентрация инжектированных носителей может быть определена по величине инжектированного заряда.

Для измерения величины и знака инжектированного заряда была изготовлена экспериментальная установка, включающая в себя плоский воздушный конденсатор с вертикально расположенными обкладками размером $0,4 \times 0,4$ м, расстояние между которыми составляло $d = 0,12$ м. По оси конденсатора на диэлектрической нити длиной $L = 0,6$ м подвешивался полимерный образец

в виде пленки толщиной от 10 до 100 мкм с напыленными с обеих сторон свинцовыми электродами диаметром от 3 мм до 2 см. С помощью электродов, закрепленных на изолирующем зажиме, к образцу прикладывалось постоянное напряжение до 600 В от источника напряжения УИП-1. Для исследования кинетики накопления заряда одновременно с подачей напряжения на образец на вход частотомера ЧЗ-33, включенного в режиме счетчика импульсов, подавался сигнал частотой 10 Гц, что позволяло измерять время накопления заряда с точностью до 0,1 с. После отключения напряжения от образца между обкладками конденсатора стабилизированным выпрямителем ВС-23 создавалась разность потенциалов V до 10 кВ и по горизонтальной шкале с миллиметровыми делениями измерялось горизонтальное отклонение образца h . Направление отклонения показывало знак заряда, а величина заряда вычислялась как

$$q = \frac{(m_1 + m_2 / 2)ghd}{VL}, \quad (1.95)$$

где m_1 – масса образца; m_2 – масса нити; g – ускорение свободного падения.

Чувствительность установки составляла 10^{-11} Кл.

В качестве исследуемых материалов использовались полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), политетрафторэтилен (ПТФЭ) и полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Все образцы отклонялись к положительной пластине измерительного конденсатора, то есть в результате инъекции приобретали отрицательный заряд. Экспериментальные кривые кинетики накопления заряда согласуются с вышеизложенным.

Объемная концентрация инжектированных носителей заряда вычислялась с использованием определенного по кинетической кривой стационарного значения заряда q_{st} :

$$n = \frac{4q_{st}}{\pi D^2 l e}, \quad (1.96)$$

где D – диаметр напыленных на образец электродов; l – толщина образца; e – заряд электрона.

На основе полученных по формулам (1.94) и (1.96) значений подвижности и концентрации рассчитывалась величина удельной проводимости σ_i , обусловленной инжектированными носителями заряда:

$$\sigma_i = en\mu. \quad (1.97)$$

Экспериментальные данные в виде результатов расчета по формулам (1.94), (1.96), (1.97), а также известные значения удельной проводимости приведены в табл. 1.2. Отметим, что найденные значения подвижности согласуются с результатами, полученными иными методами, не позволяющими, однако, измерить одновременно и концентрацию носителей заряда.

Таблица 1.2

Электрические параметры полимерных пленок

Материал	$\mu,$ $10^{-12}, \text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$n,$ 10^{17} м^{-3}	$\sigma_i,$ 10^{-14} См/м	$\sigma,$ 10^{-14} См/м
ПЭ	13	0,52	13	0,1 – 10
ПЭТФ	2,10	1,50	5,0	0,1 – 1,0
ПП	0,21	3,60	1,2	0,1 – 1,0
ПТФЭ	0,08	4,30	0,5	0,01 – 0,10

Как показывают данные табл. 1.2, величина удельной проводимости, обусловленной инжектированными носителями, того же порядка, что и полная стационарная удельная проводимость полимеров. Это свидетельствует о существенной роли инжекционного механизма генерации носителей в таких материалах. Следовательно, даже в отсутствие иных механизмов генерации носителей, таких, например, как возбуждение носителей с примесных уровней или иных уровней дефектов, инжекция может обеспечить наблюдаемую экспериментально величину проводимости полимерных материалов.

**1.3.7. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ
ПРОВОДИМОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

Для эффективного управления током в неупорядоченном материале посредством приложения внешнего электрического поля одним из необходимых условий является изменение энергии активации проводимости во внешнем поле. Такое изменение иногда наблюдается в органических системах и объясняется обычно эффектом Френкеля – Пула [40]. Механизм этого эффекта, как известно, связан с усилением термического возбуждения носителей тока из ловушек в разрешенную зону внешним полем. Снижение

потенциального барьера ΔE по механизму Френкеля – Пула выражается соотношением

$$\Delta E = \left(\frac{e^3 F}{\pi \epsilon \epsilon_0} \right)^{1/2} = b F^{1/2}, \quad (1.98)$$

где e – заряд электрона; F – напряженность электрического поля; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость; ϵ_0 – электрическая постоянная; $b = (e^3 / \pi \epsilon \epsilon_0)^{1/2}$ – постоянная Френкеля – Пула.

Линейная зависимость энергии активации от квадратного корня из напряженности поля, соответствующая формуле (1.98), действительно наблюдается в некоторых случаях для органических материалов, например, в смеси поливинилкарбазола с тринитрофлуореноном [40].

Однако в подавляющем большинстве случаев поведение энергии активации проводимости не соответствует соотношению (1.98), что может быть связано либо с излишней простотой модели Френкеля – Пула, либо с иной природой полевой зависимости энергии активации. Вторая точка зрения представляется нам более вероятной, так как модель Френкеля – Пула подразумевает возбуждение носителей на делокализованные состояния разрешенных зон, а наличие делокализованных электронных состояний в большинстве органических материалов сомнительно, о чем говорят исключительно низкие (меньше 10^{-12} м²/В · с) значения подвижности носителей тока в этих материалах. В то же время известно, что при пропускании электрического тока через органический материал наблюдается инжекция в него электронов либо дырок из контактов, что с необходимостью вызывает смещение уровня Ферми [38, 39].

В связи с этим в данном разделе предлагается модель, описывающая зависимость энергии активации проводимости органических материалов с локализованными электронными состояниями от напряженности электрического поля, как следствие смещения уровня Ферми, обусловленного инжекцией носителей тока из контактов.

Будем считать для определенности, что инжектируемыми носителями тока являются дырки. Тогда уровень Ферми сместится из середины запрещенной зоны в верхнюю часть валентной зоны и его положение будет определяться соотношением

$$n_0 - n = \int_0^{\infty} g(E) f(E, T) dE, \quad (1.99)$$

где n_0 – полная концентрация электронов в валентной зоне; n – концентрация инжектированных дырок; $g(E)$ – плотность состояний в валентной зоне; $f(E, T) = 1/\{1 + \exp[(E - \mu) / kT]\}$ – функция Ферми – Дирака; E – энергия электрона; μ – энергия Ферми; T – температура; k – постоянная Больцмана.

Концентрация инжектированных носителей может быть определена из следующих соображений. Стационарный инжектированный в образец заряд в 1,1 раза больше, чем заряд, накапливаемый конденсатором с емкостью C , равной емкости образца, то есть

$$q = 1,1CU = \frac{1,1\epsilon_0\epsilon S}{d} Fd = 1,1\epsilon_0\epsilon SF, \quad (1.100)$$

где U – приложенное к образцу напряжение; S – площадь контакта; d – толщина образца.

Поле в образце при этом считается однородным. Тогда концентрация инжектированных носителей

$$n = \frac{q}{eSd} = AF, \quad (1.101)$$

где $A = 1,1\epsilon_0\epsilon / ed$ – независящая от поля постоянная.

Следовательно, положение уровня Ферми в зависимости от величины электрического поля будет задаваться соотношением

$$n_0 - AF = \int_0^{\infty} g(E) f(E, T) dE. \quad (1.102)$$

Для вычисления входящего в (1.102) интеграла следует произвести интегрирование по частям

$$\int_0^{\infty} g(E) f(E, T) dE = - \int_0^{\infty} I(E) \frac{\partial f(E, T)}{\partial E} dE, \quad (1.103)$$

где

$$I(E) = \int_0^E g(E) dE, \quad (1.104)$$

а затем, поскольку функция $\partial f / \partial E$ имеет острый максимум в окрестности уровня Ферми и, следовательно, подынтегральная функ-

ция в правой части соотношения (1.103) отличается от нуля только в узком интервале энергий около уровня Ферми, функцию $I(E)$ можно разложить в ряд в окрестности точки $E = \mu$ по степеням величины $(E - \mu) / kT$. Тогда с точностью до членов разложения третьей степени в приближении $kT / \mu \ll 1$, которое справедливо при всех реальных уровнях инжекций, получим выражение

$$n_0 - AF = \int_0^{\mu} g(E) dE + \frac{(\pi kT)^2}{6} \left(\frac{\partial g(E)}{\partial E} \right)_{E=\mu}. \quad (1.105)$$

Рассмотрим теперь вопрос о том, при какой плотности состояний зависимость энергии активации проводимости от величины электрического поля будет такой же, как и при механизме Френкеля – Пула. В этом случае изменение энергии активации проводимости ε

$$\Delta E_a = \mu_0 - \mu = bF^{1/2}, \quad (1.106)$$

где μ_0 – энергия Ферми при нулевом поле.

Для простоты будем вначале полагать $T = 0$. Тогда (1.105) с учетом (1.106) можно представить как

$$n_0 - AF = \int_0^{\mu_0} g(E) dE - \frac{A}{\beta^2} (\mu_0 - \mu)^2 = \int_0^{\mu} g(E) dE, \quad (1.107)$$

откуда

$$\frac{A(\mu_0 - \mu)^2}{b^2} = \int_{\mu}^{\mu_0} g(E) dE. \quad (1.108)$$

Таким образом, в рамках предложенной модели можно сказать, что линейное по корню квадратному из напряженности электрического поля убывание энергии активации проводимости будет наблюдаться, если функция плотности состояний в окрестности уровня Ферми, а именно в интервале от μ_0 до μ , будет линейной по энергии.

Поскольку в этом случае $\partial g / \partial E = \text{const}$, при ненулевой температуре результат качественно будет таким же.

Приведенные выше расчеты показывают, что если мы располагаем экспериментальной зависимостью энергии активации проводимости от напряженности электрического поля, то на основе этих данных может быть определен вид функции плотности со-

стояний для интервала энергий, ограниченного положением уровня Ферми при отсутствии поля, с одной стороны, и при максимальном приложенном поле – с другой. Общее выражение, связывающее плотность состояний на краю зоны с напряженностью электрического поля, может быть записано в виде

$$-A \frac{\partial F}{\partial \mu} = g(\mu), \quad (1.109)$$

причем

$$\frac{\partial F}{\partial \mu} = \frac{\partial F}{\partial E_a}, \quad (1.110)$$

где E_a – экспериментально определяемая энергия активации проводимости.

На основе полученных результатов можно сделать следующий вывод. При высокой общей плотности состояний и не очень сильной разупорядоченности, то есть при высокой плотности состояний на краю разрешенных зон, смещение уровня Ферми вследствие инжекции весьма незначительно, и при реальных значениях напряженности поля изменение энергии активации проводимости наблюдаться не будет. При высокой полной плотности состояний и сильном разупорядочении, то есть пологих краях зон с плотностью состояний, близкой к линейной, зависимость энергии активации от напряженности поля должна быть такой же, как и в случае эффекта Френкеля – Пула. И, наконец, если общее число состояний невелико, а края зон не слишком пологи, то энергия активации проводимости должна с полем убывать слабее, чем при механизме Френкеля – Пула, так как по мере смещения уровня Ферми вглубь зоны плотность состояний будет возрастать быстрее, чем по линейному закону.

Что касается второго случая, то типичным примером его реализации может служить упомянутая выше смесь поливинилкарбазола с тринитрофлуореноном [40]. Для наблюдения же первого и третьего случаев нами было экспериментально изучено влияние электрического поля на энергию активации проводимости чистого родамина 6Ж и родамина 6Ж, ионно-легированного кислородом [41]. В чистом родамине вплоть до полей 10^7 В/м энергия активации проводимости в пределах погрешности измерений неизменна, в легированном же, имеющем сформированный примесными ато-

мами край зоны с невысокой плотностью состояний, зависимость энергии активации проводимости от поля нелинейна в координатах Френкеля – Пула.

Поскольку полученная экспериментальная зависимость может быть представлена как

$$\ln E_a = \ln a + b / F, \quad (1.111)$$

где a и b – постоянные, то может быть определена плотность состояний на краю зоны, которая в данном случае имеет вид

$$g(E) = \frac{bA}{E - C} \left\{ \ln \left[\frac{E - C}{a} \right] \right\}^2, \quad (1.112)$$

где $C = \mu - E_a$.

Таким образом, предложенная модель позволяет определять на основе экспериментальных зависимостей энергии активации проводимости от напряженности электрического поля вид функции плотности состояний на краях зон.

1.3.8. ПРОВОДИМОСТЬ В МАТЕРИАЛЕ С ПРИМЕСЯМИ

При введении примесей в материал с прыжковой проводимостью [42] перенос электронов может осуществляться как по собственным с радиусом локализации a_1 , так и по примесным с радиусом локализации a_2 состояниям, причем часто $a_2 < a_1$. Такое соотношение между радиусами локализации обусловлено тем, что примесное состояние образуется при связывании примесных атомов или молекул собственными, в результате чего возникающее примесное состояние изымается из набора собственных электронных состояний и опускается ниже по шкале энергий. Удельные проводимости σ_1 и σ_2 , обусловленные каждой системой уровней, можно представить как

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= (\sigma_{03})_1 \exp \left(-\frac{\alpha}{a_1 n_1^{1/3}} - \frac{E_{a1}}{kT} \right), \\ \sigma_2 &= (\sigma_{03})_2 \exp \left(-\frac{\alpha}{a_2 n_2^{1/3}} - \frac{E_{a2}}{kT} \right), \end{aligned} \quad (1.113)$$

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

$$E_{a1} = \frac{0,99e^2 n_1^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad E_{a2} = \frac{0,99e^2 n_2^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad (1.114)$$

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

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

$$n_1 + n_2 = n = \text{const}, \quad (1.115)$$

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

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2. \quad (1.116)$$

При этом температурная зависимость проводимости будет описываться соотношением

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1.117)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный туннельный множитель; E_a – энергия активации проводимости; k – постоянная Больцмана, а наблюдаемая экспериментально энергия активации проводимости, входящая в это соотношение, может быть вычислена как

$$E_a = -\frac{d(\ln \sigma)}{d(1/kT)}, \quad (1.118)$$

что при использовании выражений (1.113)–(1.118) приводит к соотношению

$$E_a = \frac{E_{a1}\sigma_1 + E_{a2}\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2}. \quad (1.119)$$

Величина туннельного множителя в этом случае вычисляется как

$$\sigma_0 = \sigma \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right). \quad (1.120)$$

Полученные соотношения являются основой для описания примесной прыжковой проводимости, их справедливость будет обсуждаться в последующих главах на основе сопоставления с экспериментальными данными. Эти соотношения показывают, что основными параметрами прыжкового электропереноса являются радиусы локализации электронов в собственных и примесных состояниях и концентрации собственных и примесных центров локализации. Вопрос же об учете макроскопической диэлектрической проницаемости материала рассматривался ранее.

2

ПРОВОДИМОСТЬ ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ ПОЛИМЕРНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ионная имплантация, широко распространенная к настоящему времени и как лабораторный, и как промышленный метод, применяется в основном для модифицирования свойств металлов и неорганических полупроводников. Такие системы, как молекулярные органические полупроводники, полимеры, оксидные пленки, неупорядоченные диэлектрики исследованы с точки зрения влияния ионной имплантации на их электрофизические свойства в гораздо меньшей степени. В то же время ионно-лучевая модификация позволяет, с одной стороны, целенаправленно получать материалы с заданными свойствами поверхности и приповерхностного слоя, а с другой – может использоваться как исследовательский метод для изучения механизма проводимости органических полупроводников [43–46]. Именно этому аспекту применения ионной имплантации и посвящен данный раздел.

2.1. МЕТОДИКА ИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Для ионно-лучевого модифицирования тонких органических пленок использовались сконструированные и изготовленные специально для этих целей в Белорусском государственном технологическом университете установки для имплантации атомарных газовых ионов и имплантации ионов металлов и молекулярных газовых ионов [47].

Установка для имплантации атомарных газовых ионов позволяет производить имплантацию ионов энергией от 1 до 12 кэВ и схематически изображена на рис. 2.1. Основной частью установки является высокочастотный ионный источник, аналогичный инжекторам протонов в синхрофазотронах. Он состоит из разрядной

камеры 1 и системы электродов 2–6. Рабочий газ, дозируемый микронатекателем, поступает через штуцер 7 в разрядную камеру 1, представляющую собой кварцевый стакан. В этой камере с помощью автогенератора мощностью 360 Вт и рабочей частотой 26 МГц зажигается высокочастотный емкостной разряд. Осциллирующие в высокочастотном электрическом поле электроны ионизируют газ, причем доля однозарядных атомарных ионов в плазме высокочастотного разряда составляет 70–90%. Разность потенциалов между анодной диафрагмой 2 и зондом 3 выталкивает ионы из разрядной камеры, после чего электростатическая линза, состоящая из электродов 4–6, формирует ионный пучок и фокусирует его на мишень, расположенную на подложке 8. Для уменьшения поперечной составляющей скорости движения ионов в области выхода пучка из разрядной камеры используется постоянный магнит 9. Диаметр попадающего на мишень пучка регулируется напряжениями на электростатической линзе.

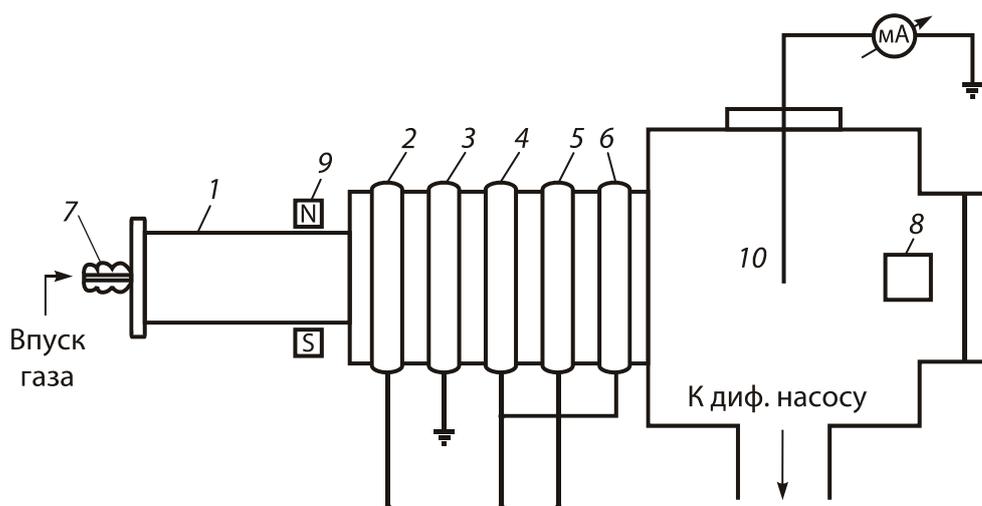


Рис. 2.1. Установка для имплантации атомарных газовых ионов:
1 – разрядная камера; 2–6 – система электродов; 7 – микронатекатель;
8 – подложка для образцов; 9 – постоянный магнит; 10 – проволочный зонд

Разрежение в установке до давления 10^{-2} Па создается паромасляным диффузионным насосом. Плотность тока ионного пучка в установке составляет $0,3\text{--}10$ мкА/см² и регулируется давлением газа в разрядной камере. Для измерения анодного тока применяется предварительно проградуированный проволочный зонд 10, расположенный перпендикулярно пучку ионов.

С помощью установки для имплантации атомарных газовых ионов изучалось влияние низкоэнергетичных ионов кислорода на величину электропроводности и энергии активации проводимости, а также на электронные спектры поглощения полиэтилена и поливинилкарбазола. Образцы представляли собой свободные (в случае полиэтилена) и осажденные из раствора в толуоле на стекло (в случае поливинилкарбазола) пленки с напыленными на облучаемую поверхность параллельными свинцовыми или алюминиевыми электродами.

Для ионно-лучевого модифицирования пленок фталоцианинов использовалась установка имплантации металлических ионов [47], собранная на базе вакуумного поста типа УВН-12 и высоковольтного источника напряжения. Схема установки показана на рис. 2.2.

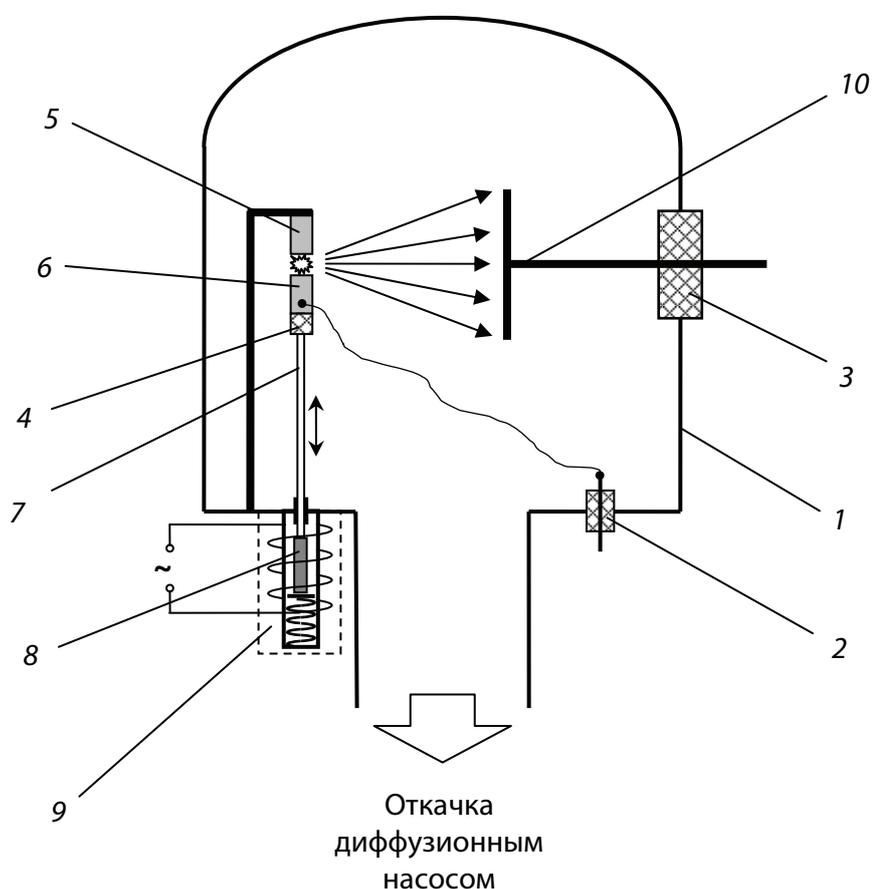


Рис. 2.2. Установка для имплантации ионов металлов и молекулярных газовых ионов:

- 1 – вакуумная камера; 2, 3, 4 – изоляторы; 5 – неподвижный верхний электрод; 6 – подвижный нижний электрод; 7 – пустотелый немагнитный шток; 8 – железный сердечник; 9 – катушка электромагнитного реле; 10 – коллектор ионов

В вакуумной камере 1 диаметром 500 мм расположен коллектор ионов и контактно-дуговой источник ионов металлов. На коллектор ионов 10, электрически изолированный от вакуумной камеры изолятором 3, подается отрицательный потенциал от высоковольтного источника напряжения. Принцип действия источника ионов металла основан на низковольтном вакуумном дуговом разряде. Электроды источника 5 и 6 изготовлены из металла, ионы которого имплантируются. Верхний электрод 5 при этом неподвижен и заземлен на корпус установки, а на подвижный нижний электрод через изолированный вакуумный ввод 2 подается потенциал 10 В от мощного низковольтного источника питания. Нижний электрод 6 через изолятор 4 крепится к пустотелому немагнитному штоку 7 с железным наконечником 8. Шток вставляется во втулку сердечника электромагнитного реле 9. Это позволяет нижнему электроду 6 совершать возвратно-поступательное движение и при этом касаться верхнего неподвижного электрода 5. В момент разрыва контакта между электродами возникает вакуумная дуга, то есть происходит импульсный дуговой разряд. Образующиеся при этом ионы металла ускоряются полем коллектора 10 и внедряются в поверхность образца, закрепленного на поверхности коллектора. Наряду с ионами металла при импульсном дуговом разряде образуется большое количество нейтральных металлических кластеров, которые могут достигать коллектора. Изменяя расстояние между источником ионов и коллектором ионов, можно регулировать состав потока частиц, осаждающихся на коллекторе. Экспериментально было установлено, что для используемого контактно-дугового источника ионов нейтральная фракция в продуктах осаждения преобладает в случаях, когда расстояние между источником и коллектором составляет менее 5 см, а при расстоянии более 20 см поверхности коллектора достигает только ионная фракция. Ток ионного пучка измеряется микроамперметром, включенным между высоковольтным источником напряжения и коллектором ионов. Исследования режимов работы источника показали, что ток ионов составляет 10^{-4} – $10^{-3}\%$ от тока вакуумной дуги. Время устойчивого горения разряда – 50–250 мкс. Коэффициент неравномерности распределения плотности тока по сечению коллектора не превышает 0,7 на площади 200 см^2 . Диаметр ионного пучка соответствует диаметру коллектора. При стабильном горении вакуумного разряда профиль пучка повторяется от импульса к импульсу. Частота следования импульсов от единичных до 50 Гц, мощность вакуумной дуги – 10–50 Вт.

Исходя из того, что в вакуумной дуге образуются преимущественно однозарядные ионы, дозу облучения Φ можно рассчитать по формуле

$$\Phi = \frac{It}{eS}, \quad (2.1)$$

где I – сила тока ионного пучка, А; t – время облучения, с; e – элементарный заряд, Кл; S – площадь коллектора ионов, см².

Доза облучения, определяемая по силе тока ионного пучка, выбиралась таким образом, чтобы эффективная концентрация ионов железа в пленке была примерно на два порядка меньше концентрации молекул фталоцианина. Эффективная концентрация ионов железа рассчитывалась по формуле

$$n = \frac{\Phi}{2\Delta R_p}, \quad (2.2)$$

где Φ – доза облучения; ΔR_p – среднеквадратичное продольное отклонение пробегов ионов. Как было показано в [43], именно таким образом следует рассчитывать эффективную объемную концентрацию примесей в случае материалов с прыжковым механизмом проводимости.

Модифицирование пленок безметалльного фталоцианина и фталоцианина меди, осажденных на поликоровые подложки со встречно-штыревой системой никелевых электродов, осуществлялось ионами железа с энергией 15 кэВ. Использование ионов с более высокими энергиями (выше 50–200 кэВ, в зависимости от массы иона) приводит к тому, что определяющим эффектом при ионном легировании ряда органических материалов является карбонизация легированного слоя, что не позволяет применять стандартное оборудование для ионной имплантации типа «Везувий» или ИЛУ. Для предотвращения попадания на подложки нейтральных кластеров железа подложки располагались на расстоянии 30 см от ионного источника.

2.2. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК _____

Образцы для исследований представляли собой свободные пленки полиэтилена и осажденные из раствора в толуоле на стекло

пленки поливинилкарбазола с напыленными на облучаемую поверхность параллельными алюминиевыми электродами. Имплантация положительных атомарных ионов кислорода энергией 3 кэВ осуществлялась в установке с высокочастотным ионным источником. Измерения электропроводности и ее температурной зависимости в интервале температур 290–350 К проводились в вакууме при давлении 10^{-2} Па непосредственно в установке ионного легирования методом вольтметра-амперметра. Оптические спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях измерялись при комнатной температуре спектрофотометром SPECORD M40.

На рис. 2.3 и 2.4 представлены спектры поглощения пленок полиэтилена и поливинилкарбазола. На спектре поглощения полиэтилена (рис. 2.3) наблюдается пик примесного поглощения, отстоящий от края полосы собственного поглощения полиэтилена по шкале энергий на величину 0,6 эВ, что намного больше тепловой энергии. В то же время в оптическом спектре ионно-легированного поливинилкарбазола (рис. 2.4) отсутствует пик примесного поглощения и обнаруживается лишь размытие края полосы собственного поглощения, что свидетельствует о том, что примесные и собственные электронные состояния фактически перекрываются. Такие две ситуации являются предельными при возможном взаимном расположении примесных и собственных электронных состояний, и соответствующие типы примесей могут быть названы конкурирующими и дополнительными, так как в первом случае прыжковый электроперенос осуществляется по совместной системе собственных и примесных центров локализации, а во втором – либо только по собственным, либо только по примесным центрам локализации в зависимости от концентрации примеси.

Дозовые зависимости энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя в температурной зависимости проводимости пленок полиэтилена и поливинилкарбазола представлены на рис. 2.5 и 2.6. Уменьшение энергии активации проводимости при малых дозах ионно-имплантированного кислорода в полиэтилене (рис. 2.5, кривая 1) объясняется переходом от проводимости по собственным центрам локализации электронов к проводимости по примесным центрам локализации электронов. При дальнейшем росте дозы электропроводность будет обусловлена переносом электронов по примесным центрам локализации и концентрационная зависимость энергии активации должна иметь

обычный для случая прыжковой проводимости вид с наличием максимума, что и наблюдается в действительности. Введение же дополнительной примеси в поливинилкарбазол вызывает монотонное убывание энергии активации с ростом концентрации центров локализации, как это и происходит при ионной имплантации кислорода (рис. 2.6, кривая 2).

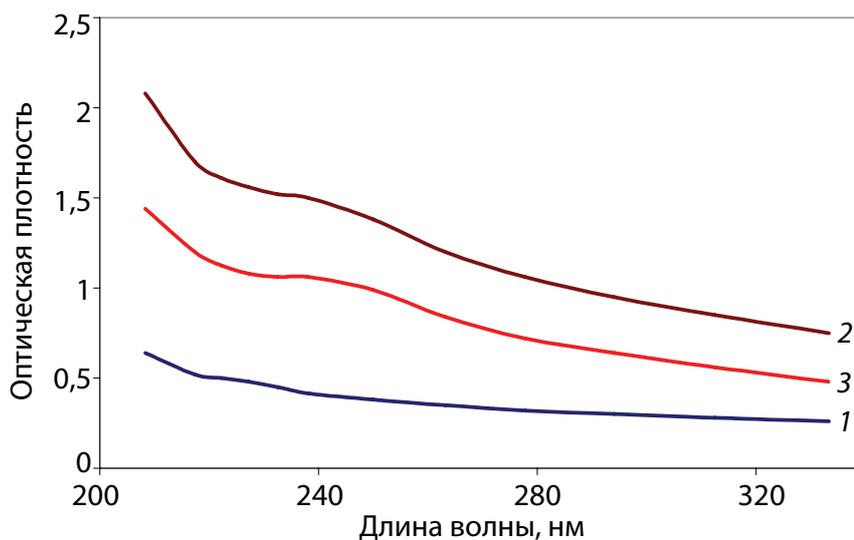


Рис. 2.3. Спектры поглощения пленок полиэтилена:
1 – исходная относительно воздуха; 2 – ионно-легированная относительно воздуха; 3 – ионно-легированная относительно исходной

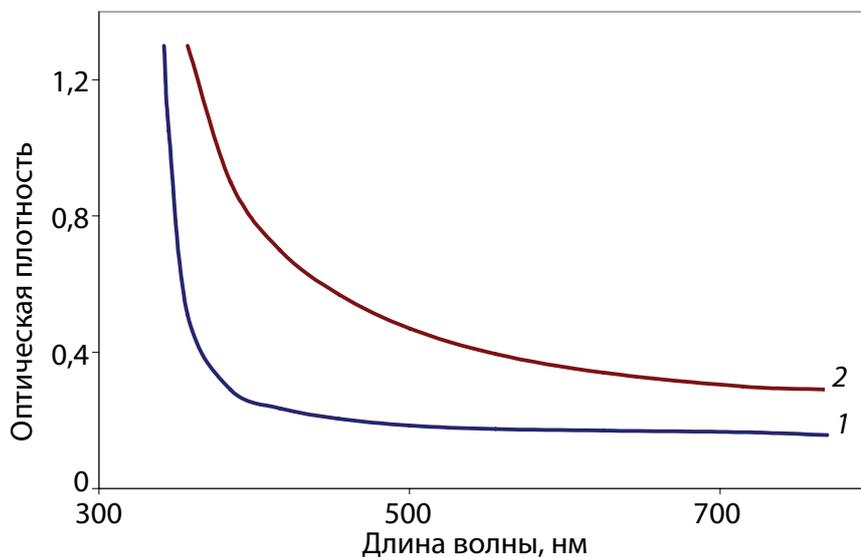


Рис. 2.4. Спектры поглощения пленок поливинилкарбазола:
1 – исходная относительно воздуха;
2 – ионно-легированная относительно воздуха

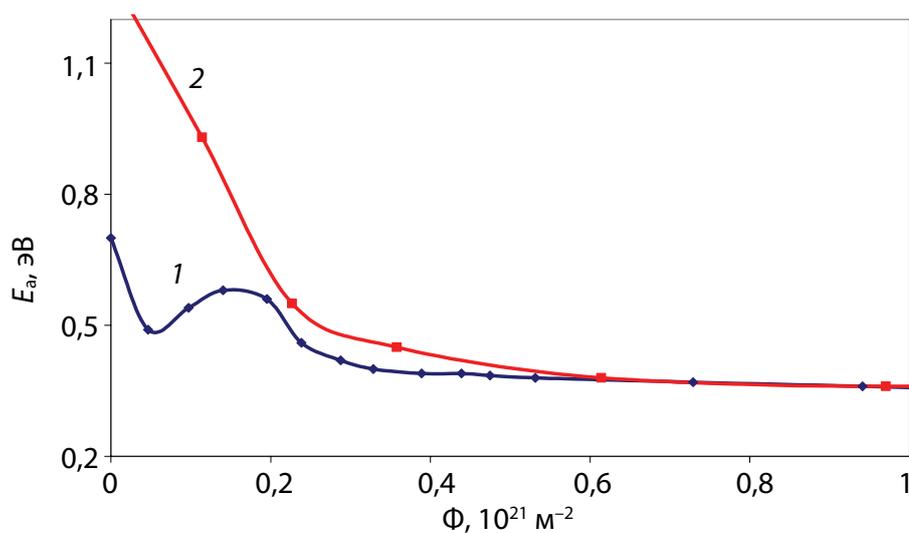


Рис. 2.5. Дозовая зависимость энергии активации проводимости пленок полиэтилена и поливинилкарбазола:
1 – полиэтилен; 2 – поливинилкарбазол

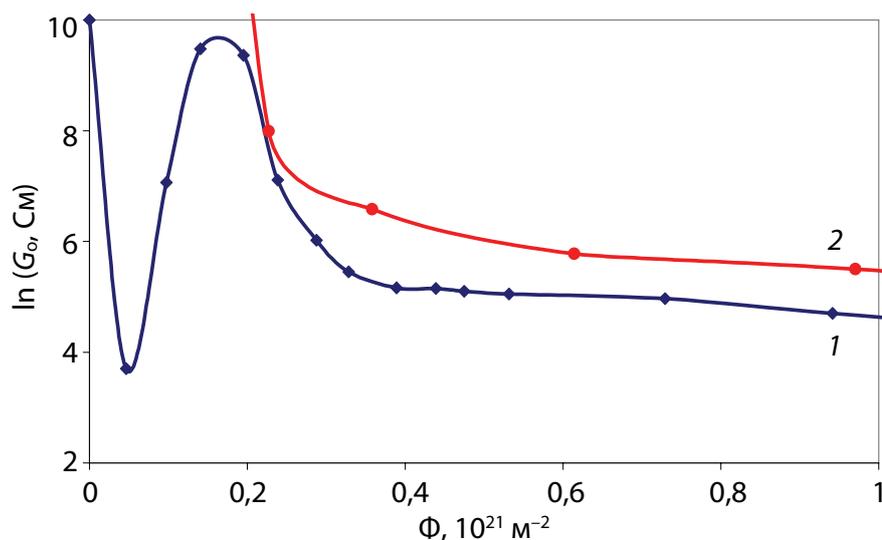


Рис. 2.6. Дозовая зависимость предэкспоненциального множителя пленок полиэтилена и поливинилкарбазола:
1 – полиэтилен; 2 – поливинилкарбазол

Таким образом, взаимное расположение электронных энергетических уровней собственных и примесных электронных состояний оказывает не только количественное, но и принципиальное качественное влияние на характер дозовых зависимостей электрофизических свойств полимерных пленок. Приведенные результаты демонстрируют связь между оптическими и электрофизическими свойствами полимерных пленок и показывают, что совместное

измерение спектров поглощения и зависимостей энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя в температурной зависимости проводимости от дозы ионно-имплантированной примеси позволяет идентифицировать тип примеси. Взаимное расположение собственных и примесных состояний зависит от использования пары мишень – примесь, и соответствующий тип примеси может внедряться в данный материал в зависимости от того, какие задачи решает легирование выбранного материала.

2.3. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ ПЛЕНОК МЕТАЛЛФТАЛОЦИАНИНОВ _____

В качестве исследуемых материалов использовались безметалльный фталоцианин и хлорзамещенный фталоцианин меди.

Пленки безметалльного фталоцианина (H_2Pc) толщиной 200 нм были получены термическим распылением в вакууме при давлении 10^{-2} Па на поликоровые подложки с растровой системой электродов. Имплантация положительных ионов железа осуществлялась на установке с контактно-дуговым ионным источником, принцип действия которого описан в подразделе 2.1. Для выбора оптимальной энергии имплантируемых ионов были выполнены расчеты средних проективных пробегов и среднеквадратичных отклонений пробегов ионов железа в безметалльном фталоцианине. Исходя из расчетов модифицирование пленок безметалльного фталоцианина осуществлялось энергией 15 кэВ, при этом средний проецированный пробег ионов железа в H_2Pc составляет $R_p = 18,7$ нм, а средний продольный страгглинг (среднеквадратичное продольное отклонение пробегов ионов) $\Delta R_p = 4,2$ нм. Доза облучения, определяемая по силе тока ионного пучка, выбиралась таким образом, чтобы эффективная концентрация ионов железа была примерно на два порядка меньше концентрации молекул в безметалльном фталоцианине, которая составляет $1,69 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Исследование структуры поверхности осуществлялось методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе Solver PRO в полуконтактном режиме. Измерения проводимости и ее температурной зависимости в интервале температур 293–368 К проводились методом вольтметра-амперметра в вакууме при давлении 10^{-1} Па. Использовалась серия из пяти образцов для каждой дозы ионно-имплантированной примеси.

Измерения проводимости и ее температурной зависимости в пленках безметалльного фталоцианина проводились с использованием метода циклической термодесорбции, который будет описан в следующем разделе.

Экспериментальные зависимости проводимости при комнатной температуре, энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя в температурной зависимости проводимости пленок безметалльного фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа приведены на рис. 2.7–2.9.

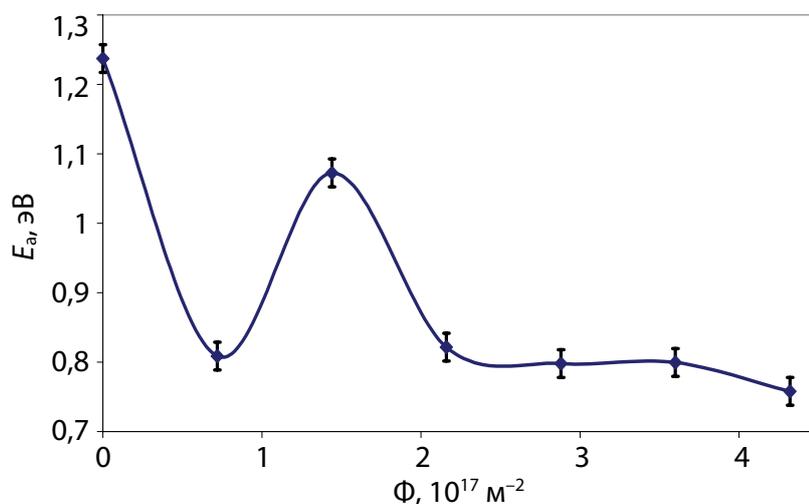


Рис. 2.7. Зависимость энергии активации проводимости пленки фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа

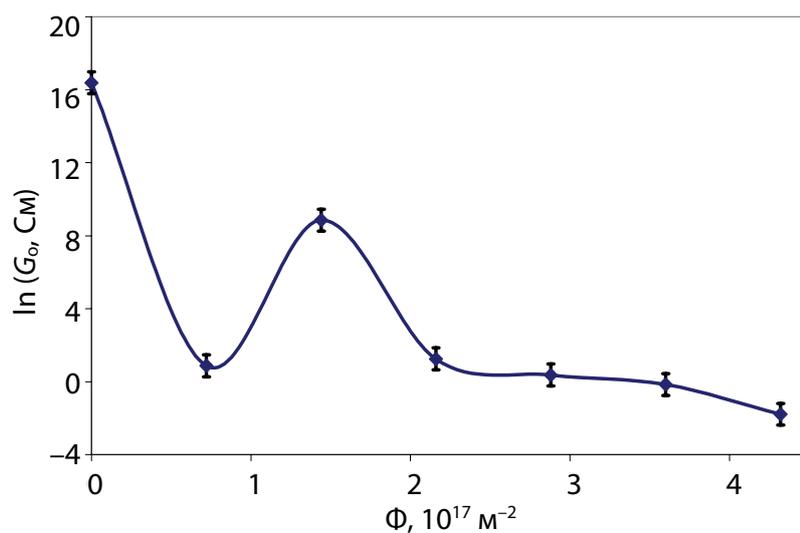


Рис. 2.8. Зависимость предэкспоненциального множителя пленки фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа

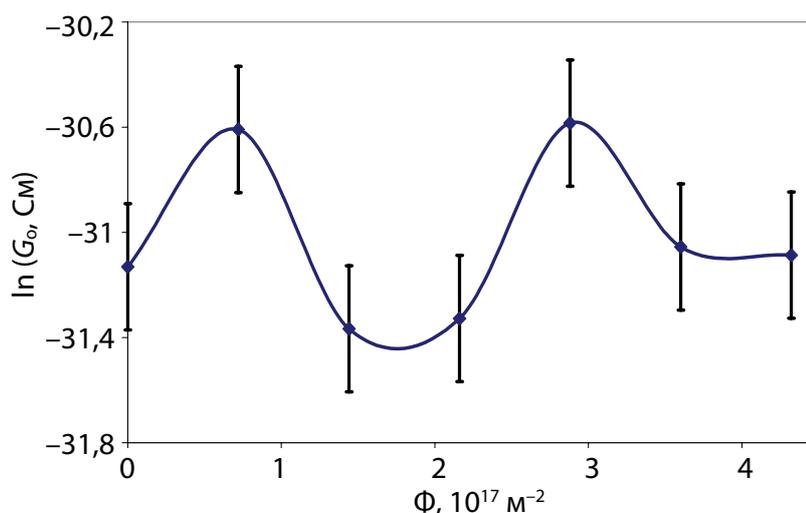


Рис. 2.9. Зависимость проводимости при температуре 300 К пленки фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа

Все зависимости имеют сложный характер. Интерпретация полученных результатов может быть осуществлена на основе соображений, изложенных в предыдущем разделе. При имплантации ионов железа в пленках безметалльного фталоцианина образуются центры локализации, обусловленные внедряемой примесью. Такими центрами являются атомы железа, а также продукты разрушения молекул фталоцианина. Их концентрация не зависит от концентрации адсорбированного кислорода, а определяется дозой облучения. Так как влияние имплантированной примеси на электрофизические свойства обусловлено концентрацией примесей и энергетическим положением примесных уровней, то при имплантации ионов железа энергетические уровни ионно-имплантированной примеси будут отстоять от собственных состояний фталоцианина на величину, существенно большую, чем тепловая энергия, то есть ионно-имплантированная примесь железа в безметалльном фталоцианине является конкурирующей. Фактически это означает, что уменьшение энергии активации после первой имплантации и соответствующее уменьшение предэкспоненциального множителя связано с переходом к проводимости по совместной системе собственных и примесных центров локализации. Последующее увеличение энергии активации и соответствующее увеличение предэкспоненциального множителя показывает, что проводимость осуществляется по центрам локализации ионно-имплантированной примеси. Как показывают рис. 2.7–2.9, при некотором значе-

нии относительной концентрации ионно-имплантированной примеси происходит переход от проводимости по примесным состояниям к проводимости по собственным состояниям, которые и обеспечивают дальнейший перенос электронов. Поведение экспериментальных зависимостей согласуется с представлениями о предельных типах примесей в органических материалах с прыжковой проводимостью.

Таким образом, в безметалльном фталоцианине электроперенос может происходить как по собственным, так и по примесным центрам локализации материала, а также по совместной системе собственных и примесных центров локализации в зависимости от концентрации ионно-имплантированной примеси. При этом экспериментально наблюдаемые закономерности влияния ионно-имплантированных примесей на электрофизические свойства ионно-легированных пленок фталоцианина могут быть объяснены на основе предположений об энергетическом положении примесных уровней.

Выбор в качестве исследуемого материала хлорзамещенного фталоцианина меди, в котором все атомы водорода замещены атомами хлора, связан, в первую очередь, с тем, что если безметалльный фталоцианин является органическим полупроводником *p*-типа, то хлорзамещенный фталоцианин меди – органический полупроводник *n*-типа. Как будет показано дальше, это не оказывает влияния на характер зависимостей электрофизических свойств, в частности энергии активации проводимости, от дозы ионно-имплантированных примесей при использовании примесей двух разных типов. Кроме того, представляет интерес вопрос о влиянии карбонизации приповерхностного слоя пленок в процессе ионной имплантации. Если процесс карбонизации слабо зависит от химической природы примеси, то эффекты влияния добавленных центров локализации на электрофизические свойства фактически им определяются.

Хлорзамещенный фталоцианин меди (CuPcCl) исследовался в виде пленок размером $6 \times 6 \text{ мм}^2$ и толщиной 40 нм, полученных термическим распылением в вакууме на ситалловые подложки, снабженные встречно-штыревой системой электродов из никеля. Измерения проводимости в интервале температур 310–470 К осуществлялись стандартным методом вольтметра-амперметра с использованием электрометра В7Э-42 в воздухе при атмосферном давлении и в вакууме при давлении 10^{-2} Па.

Платина в качестве внедряемой примеси была выбрана как общеизвестный катализатор, активизирующий, в частности, сорбционные процессы и повышающий при ионной имплантации чувствительность материала. Поскольку в процессе ионной имплантации при вакууме, обеспечиваемом паромасляными насосами, сопутствующим процессом является внедрение кислорода, особенно в установках без масс-сепарации ионов, имплантация кислорода также вызывала особый интерес. Как известно, кислород существенно влияет на электрофизические свойства фталоцианинов, и этот эффект может оказаться преобладающим при внедрении других примесей, в частности платины.

Имплантация положительных ионов платины энергией 15 кэВ осуществлялась на установке с контактно-искровым источником ионов, а положительных атомарных ионов кислорода энергией 3 кэВ – на установке с высокочастотным ионным источником. Энергия ионов выбиралась таким образом, чтобы средний проецированный пробег составлял примерно половину толщины легируемой пленки.

Исследования пленок CuPcCl проводились в измерительной ячейке на постоянном токе при напряжении 10 В через 1 мин после подачи напряжения в вакууме при давлении 10^{-3} Па и комнатной температуре сразу после облучения.

Расчет параметров пространственного распределения внедренных ионов проводился как с использованием программы TRIM, так и аналитическим методом, применение которого к органическим мишеням описано в работе [43]. Полученные обоими методами результаты совпадают, численное значение среднего проецированного пробега ионов платины с энергией 15 кэВ составляет 20,4 нм, среднеквадратичного разброса пробега – 6,1 нм, а ионов кислорода энергией 3 кэВ – соответственно 17,4 и 9,0 нм.

Дозовые зависимости энергии активации проводимости, определенной по температурным зависимостям (рис. 2.10), отличаются для случаев имплантации ионов платины и кислорода.

Это отличие – прямое свидетельство того, что карбонизация не является основной причиной изменения проводимости фталоцианина при ионной имплантации, так как в противном случае дозовые зависимости энергии активации носили бы одинаковый характер как при внедрении платины, так и кислорода.

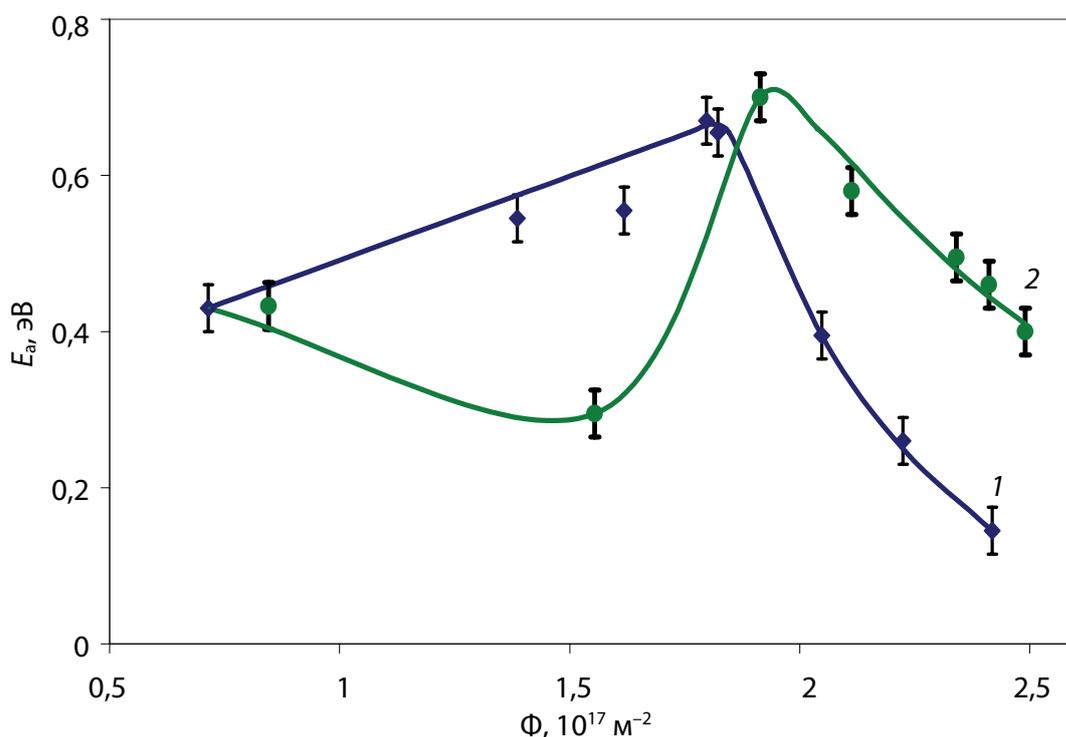


Рис. 2.10. Зависимость энергии активации проводимости CuPcCl от дозы ионно-имплантированной примеси: 1 – платина; 2 – кислород

Интерпретация полученных результатов может быть осуществлена на основе соображений, изложенных в предыдущем разделе.

При расположении электронных энергетических уровней платины близко к уровням собственных центров локализации фталоцианина, так, что энергетический зазор составит величину, меньшую тепловой энергии kT , электроперенос будет осуществляться по совместной системе примесных и собственных центров локализации. В этом случае дозовая зависимость энергии активации должна иметь обычный для прыжковой проводимости вид кривой с максимумом, что и наблюдается в действительности (рис. 2.10, кривая 1). Таким образом, ионно-имплантированная платина в пленках хлорзамещенного фталоцианина меди является дополнительной примесью.

В случае же кислорода, который образует электронные энергетические уровни, отстоящие по энергии от уровней фталоцианина на величину, много большую тепловой энергии, должен наблюдаться переход от собственной проводимости к проводимости по примесным уровням, приводящий к резкому падению энергии

активации проводимости, после чего электроперенос будет осуществляться только по примесным центрам локализации. Дозовая зависимость энергии активации при дальнейшем росте концентрации примесей также будет иметь вид кривой с максимумом, причем лежащим в области больших доз, что и наблюдается в эксперименте (рис. 2.10, кривая 2). Это означает, что ионно-имплантированный кислород в пленках хлорзамещенного фталоцианина меди является конкурирующей примесью.

Таким образом, качественное отличие экспериментальных данных при использовании примесей различной химической природы свидетельствует о том, что изменение электрофизических свойств хлорзамещенного фталоцианина меди при ионной имплантации обусловлено, в первую очередь, внедрением примесных атомов. Кроме того, сам характер дозовых зависимостей электрофизических свойств, в первую очередь энергии активации проводимости, показывает, что в пленках материалов фталоцианинового ряда реализуется прыжковый механизм проводимости.

Количественная интерпретация данных здесь вызывает затруднения, связанные с тем, что электрофизические свойства фталоцианинов одновременно с влиянием ионно-имплантированных примесей зависят и от концентрации адсорбированного кислорода, то есть имеется одновременно два типа примеси. Рассмотрение подобной ситуации выходит за рамки данной работы, а возможность количественной интерпретации влияния примесей на электрофизические свойства пленок органических полупроводников может быть реализована путем использования адсорбированных примесей, чему и посвящен следующий раздел.

3

ВЛИЯНИЕ АДсорБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА НА ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

3.1. МЕТОД ЦИКЛИЧЕСКОЙ ТЕРМОДЕСОРБЦИИ

Измерения температурной зависимости проводимости пленок, обладающих значительной адсорбционной активностью, осложняются процессами адсорбции и десорбции газов. При этих процессах происходит изменение состава пленки, приводящее к изменению ее проводимости, причем различному при разных температурах. Однако данное обстоятельство, обычно осложняющее процесс измерения электрических свойств, может, напротив, использоваться для исследования механизма проводимости пленок органических полупроводников и определения микроскопических параметров электропереноса, для чего был разработан метод циклической термодесорбции [42, 48]. Особенно просто использовать этот метод для пленок тех материалов, проводимость которых зависит от концентрации адсорбированного кислорода, например для пленок материалов фталоцианинового ряда.

В применении к таким материалам метод заключается в следующем. При нагревании пленки концентрация адсорбированного кислорода в ней уменьшается вследствие десорбции. Нагревание образца в вакууме до фиксированной температуры задает в образце фиксированную концентрацию молекул кислорода. Охлаждение образца в вакууме от этой температуры позволяет измерить температурную зависимость проводимости при неизменной концентрации кислорода в образце. Последовательное 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 значениям концентрации адсорбированного кислорода в одном и том же образце.

Полная проводимость G органических пленок обычно зависит от температуры T как

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (3.1)$$

где G_0 – предэкспоненциальный множитель в температурной зависимости проводимости; E_a – энергия активации проводимости; k – постоянная Больцмана.

Измеренный набор температурных зависимостей позволяет определить набор значений G (при определенной температуре, например, 300 К), G_0 и E_a , соответствующих различным концентрациям адсорбированных молекул кислорода.

Дальнейший анализ результатов, полученных методом циклической термодесорбции, может осуществляться на основе модели примесной прыжковой проводимости, изложенной в подразделе 1.3.8, а именно по формулам (1.113)–(1.120). Поскольку, согласно этой модели, проводимость в материале с примесями осуществляется по двум параллельным каналам – собственным и примесным электронным состояниям с радиусами локализации электронов соответственно a_1 и a_2 , в дальнейшем будем называть ее двухуровневой моделью прыжковой проводимости. Применимость ее к органическим полупроводникам, например, к производным фталоцианина, обусловлена тем, что сочетание малой плотности этих материалов (порядка 1500 кг/м³) с недостаточной упорядоченностью структуры вызывает локализацию электронов. Электроны, обеспечивающие проводимость, участвуют в образовании химических связей, то есть локализованы на этих связях. Такие связи и представляют собой собственные центры локализации. Какие конкретно связи – вопрос дискуссионный. Например, во фталоцианинах это могут быть либо связи в бензольных кольцах, либо связи центрального атома с азотным окружением.

Рассмотрим результаты модельных расчетов по двухуровневой модели величин энергии активации проводимости, предэкспоненциального множителя в температурной зависимости проводимости и самой проводимости, приведенные на рис. 3.1–3.3, где кривая 1 – результаты расчета с учетом только собственных состояний, кривая 2 – с учетом только примесных состояний, а точки 3 – расчет по формулам подраздела 1.3.8. При расчетах использовались значения концентрации центров локализации $n = 2,15 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ и радиуса локализации, соответствующего собственным состояниям, $a_1 = 0,425 \text{ нм}$. Значения радиуса локализации a_2 , соответствующего примесным состояниям, принимались равными 0,22, 0,27 и 0,32 нм, при этом в процессе расчета кривых 2 использовалось значение $a_2 = 0,27 \text{ нм}$.

Так как характерная длина прыжка, соответствующая данной концентрации центров локализации, составляет около 1 нм, то при расчетах бралось значение диэлектрической проницаемости среды $\epsilon = 1$.

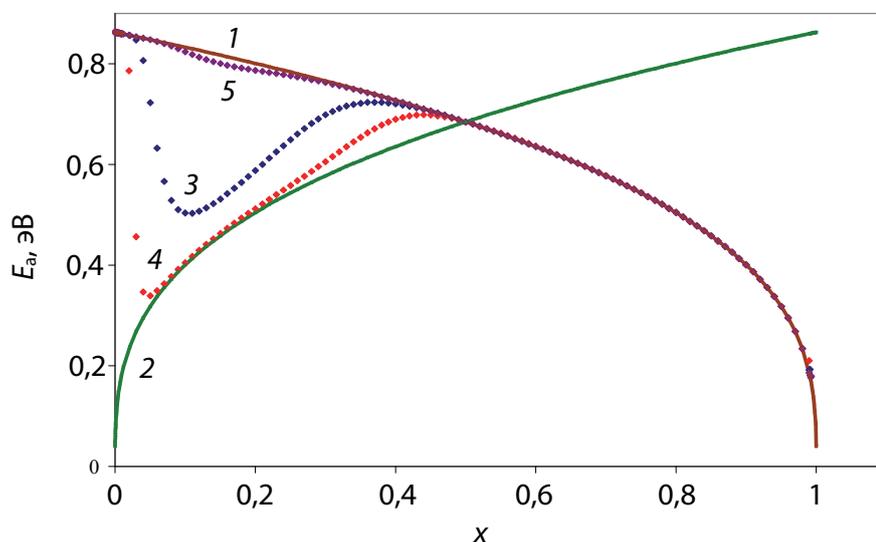


Рис. 3.1. Зависимость энергии активации проводимости от относительной концентрации примеси:
1 – с учетом только собственных состояний;
2 – с учетом только примесных состояний;
3, 4, 5 (точки) – по двухуровневой модели прыжковой проводимости

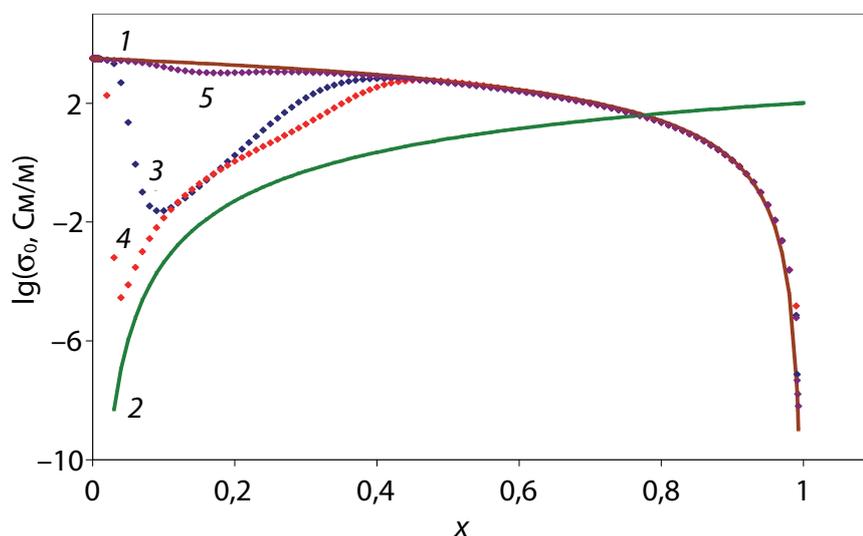


Рис. 3.2. Зависимость предэкспоненциального множителя в температурной зависимости проводимости от относительной концентрации примеси:
1 – с учетом только собственных состояний;
2 – с учетом только примесных состояний;
3, 4, 5 (точки) – по двухуровневой модели прыжковой проводимости

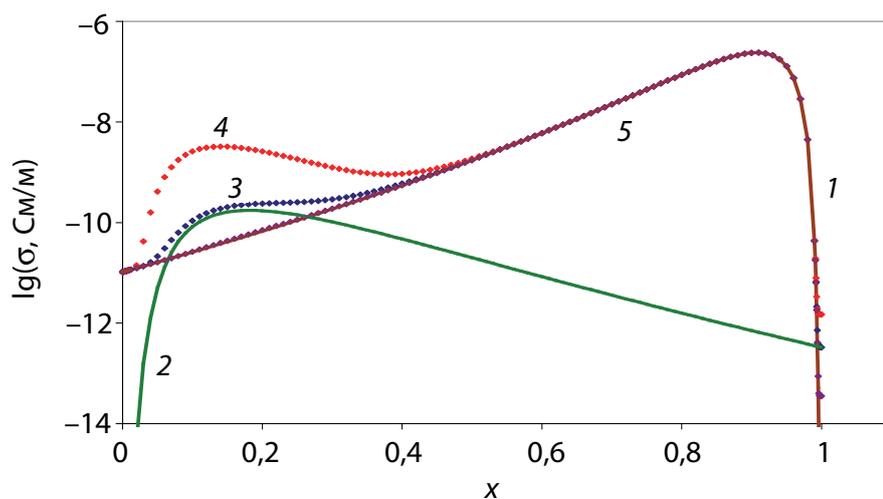


Рис. 3.3. Зависимость проводимости от относительной концентрации примеси:
 1 – с учетом только собственных состояний;
 2 – с учетом только примесных состояний;
 3, 4, 5 (точки) – по двухуровневой модели прыжковой проводимости

Как показывают рис. 3.1–3.3, при значении относительной концентрации $x > 0,5$, то есть при высоких концентрациях адсорбированного кислорода, проводимость и ее энергия активации, а также предэкспоненциальный множитель в температурной зависимости проводимости обусловлены переносом электронов по собственным состояниям. Десорбция кислорода уменьшает количество примесных состояний. При этом увеличивается количество собственных состояний, что приводит вначале к преобладанию проводимости по примесям, затем – к переносу электронов по совместной системе примесных и собственных состояний, и, наконец, снова к переходу к собственной проводимости.

Уменьшение радиуса локализации электронов в примесных состояниях приведет ко все меньшему влиянию примесей на величины энергии активации проводимости, предэкспоненциального множителя в температурной зависимости проводимости и самой проводимости (рис. 3.1–3.3). При условии $a_2 < a_1$ это означает, что чем дальше по шкале энергий примесные состояния отстоят от собственных, тем меньшее влияние на процессы электропереноса они оказывают. В этом просматривается аналогия с обычными полупроводниками, в частности, в роли мелких и глубоких примесей.

Следует отметить, что при измерениях методом циклической термодесорбции каждая температурная зависимость прово-

димости и каждый набор значений G , G_0 и E_a соответствуют фиксированной, но неизвестной концентрации адсорбированного кислорода. Поэтому экспериментальные данные удобно сперва представить в несколько ином виде, а именно таком, чтобы на графиках фигурировали только непосредственно измеренные величины.

На рис. 3.4–3.5 представлена связь между предэкспоненциальным множителем в температурной зависимости проводимости и энергией активации проводимости, а также величиной, обратной энергии активации проводимости, рассчитанная по двухуровневой модели прыжковой проводимости. Графики показывают, что по мере десорбции кислорода вначале (участок $A-B$) наблюдается увеличение как энергии активации проводимости, так и вероятности нерезонансного туннелирования электронов (предэкспоненциального множителя), что соответствует увеличению концентрации центров локализации, обеспечивающих электроперенос. Затем, по достижении некоторой критической концентрации адсорбированного кислорода (точка B), дальнейшее уменьшение этой концентрации уменьшает значение энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя. После достижения некоторого минимального значения предэкспоненциального множителя (точка C) вновь происходит увеличение энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя. Соответствующее поведение удельной проводимости приведено на рис. 3.6.

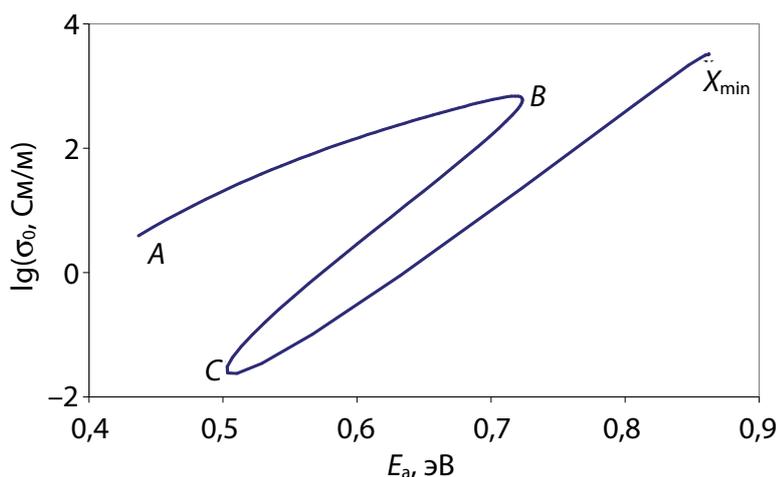


Рис. 3.4. Связь предэкспоненциального множителя с энергией активации проводимости, рассчитанная по двухуровневой модели прыжковой проводимости

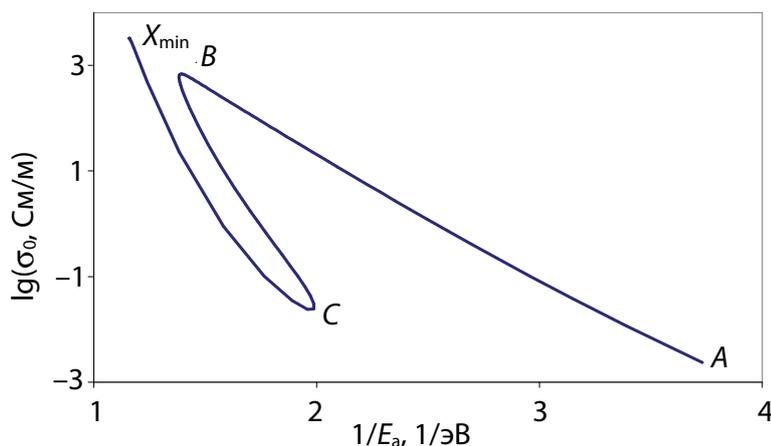


Рис. 3.5. Связь предэкспоненциального множителя с величиной, обратной энергии активации проводимости, рассчитанная по двухуровневой модели прыжковой проводимости

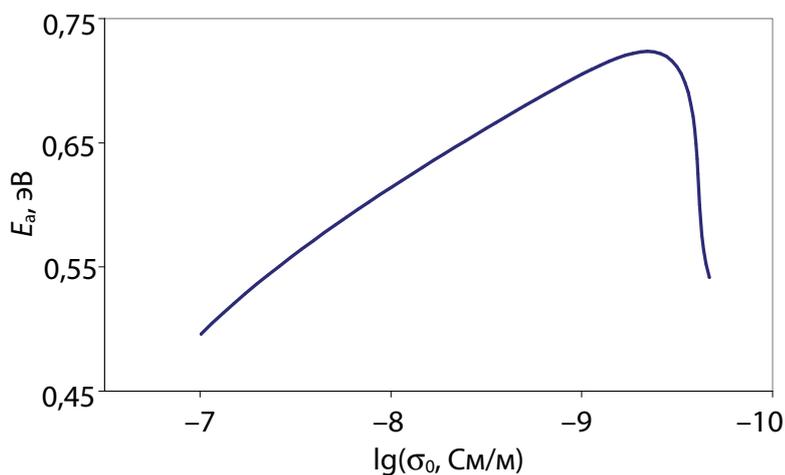


Рис. 3.6. Связь проводимости с энергией активации, рассчитанная по двухуровневой модели прыжковой проводимости

Рассмотрим соответствие между данными на рис. 3.4–3.6 и на рис. 3.1–3.3. При высоких начальных концентрациях адсорбированного кислорода проводимость и ее энергия активации обусловлены переносом электронов по собственным состояниям. Десорбция кислорода уменьшает количество примесных состояний и соответственно при этом увеличивается количество собственных состояний, что и приводит к росту энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя. При концентрации кислорода, соответствующей точке *B* на рис. 3.4–3.5, происходит переход от собственной проводимости к проводимости по примесным состояниям, перенос электронов по которым и создает основной

вклад в проводимость при дальнейшем уменьшении концентрации адсорбированного кислорода. При этом происходит уменьшение энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя. При дальнейшей десорбции кислорода концентрация его достигает такой величины (точка *C*), при которой вновь происходит переход от примесной к собственной проводимости и возникает ситуация, при которой проводимость обеспечивается переносом электронов по совместной системе собственных и примесных электронных состояний.

Обратим внимание на следующие три момента. Во-первых, как показывают результаты расчета, прыжковая проводимость в материале с примесями может осуществляться либо по собственным состояниям (собственным центрам локализации), либо по примесным, либо по совместной системе собственных и примесных состояний в зависимости от концентрации примеси и радиуса локализации электронов в примесных состояниях. Отметим также, что расположение участка кривой *AB* на рис. 3.4 выше *BC*, свидетельствует о том, что радиус локализации электронов в примесных состояниях меньше, чем в собственных; в противном случае участок *BC* располагался бы выше, чем участок *AB*.

Во-вторых, во всем диапазоне концентраций примеси рост энергии активации проводимости сопровождается ростом туннельного (предэкспоненциального) множителя, и наоборот, уменьшение энергии активации проводимости сопровождается уменьшением туннельного множителя. Такое поведение было впервые обнаружено в оксидных [49] и органических [50, 51] полупроводниках еще в середине XX в., наблюдалось с тех пор неоднократно во множестве неупорядоченных систем и носит название компенсационного эффекта. При этом зачастую наблюдается линейная (или близкая к линейной) связь между энергией активации проводимости и логарифмом предэкспоненциального множителя в температурной зависимости проводимости, которую обычно называют правилом Мейера – Нелдела. На рис. 3.4 показано, что компенсационный эффект в целом и правило Мейера – Нелдела, в частности, могут рассматриваться как естественное следствие прыжкового механизма проводимости, о чем впервые было упомянуто в работе [52].

И, наконец, в-третьих, следует учитывать, что осуществить переход от измеряемой полной проводимости G к удельной проводимости вследствие довольно сложной планарной геометрии

образов бывает достаточно непросто. Поэтому адаптировать теоретическую модель примесной проводимости к измеряемым величинам необходимо следующим образом.

Проводимости G_1 и G_2 , обусловленные соответственно собственной и примесной системами уровней, можно представить как

$$\begin{aligned} G_1 &= (G_{03})_1 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_1 n_1^{1/3}} - \frac{E_{a1}}{kT}\right), \\ G_2 &= (G_{03})_2 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_2 n_2^{1/3}} - \frac{E_{a2}}{kT}\right), \end{aligned} \quad (3.2)$$

где G_{03} – постоянная, зависящая от радиуса локализации; $\alpha = 1,73$ – трехмерная перколяционная константа; n_1 и n_2 – концентрации центров локализации, соответствующие собственным и примесным состояниям; a_1 и a_2 – радиусы локализации электронов в собственных и примесных состояниях соответственно; E_{a1} и E_{a2} – энергии активации собственной и примесной проводимости соответственно.

Величины E_{a1} и E_{a2} определяются соотношениями

$$E_{a1} = \frac{1,61e^2 n_1^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad E_{a2} = \frac{1,61e^2 n_2^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad (3.3)$$

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

Концентрации центров локализации электронов в собственных и примесных состояниях должны быть связаны между собой соотношением

$$n_1 + n_2 = n = \text{const}, \quad (3.4)$$

так как примесные уровни образуются за счет отщепления уровней от зоны, обеспечивающей электроперенос в материале без примесей. Тогда проводимость в материале, содержащем примеси, будет равна

$$G = G_1 + G_2. \quad (3.5)$$

При этом температурная зависимость проводимости будет описываться соотношением (3.1), а наблюдаемая экспериментально энергия активации проводимости, входящая в это соотношение, может быть вычислена как

$$E_a = -\frac{\partial (\ln G)}{\partial (1/kT)}, \quad (3.6)$$

что при использовании выражений (3.2)–(3.5) приводит к соотношению

$$E_a = \frac{E_{a1}G_1 + E_{a2}G_2}{G_1 + G_2}. \quad (3.7)$$

Величина предэкспоненциального множителя в температурной зависимости проводимости должна в этом случае вычисляться как

$$G_0 = G \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right). \quad (3.8)$$

Соотношения (3.1)–(3.8) и являются основой для анализа данных, измеряемых по методу циклической термодесорбции.

Рассмотрим теперь практическую реализацию метода циклической термодесорбции для исследования электрических свойств органических полупроводников (рис. 3.7).

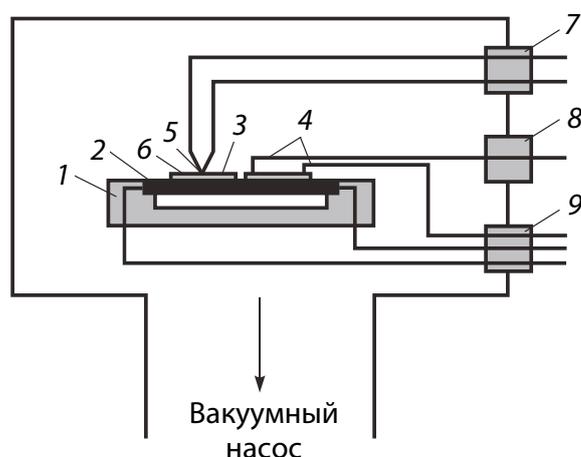


Рис. 3.7. Ячейка для измерения температурных зависимостей проводимости:
 1 – фторопластовое основание; 2 – резистивный нагреватель;
 3 – измеряемый образец; 4 – прижимные электроды;
 5 – термопара хромель – копель; 6 – контрольный образец;
 7 – термопарный разъем; 8 – электрометрический разъем;
 9 – универсальный разъем

Для проведения экспериментальных исследований по методу циклической термодесорбции была сконструирована и изготовле-

на измерительная ячейка, устройство которой показано на рис. 3.7. Эта ячейка располагается в цилиндрической вакуумной камере из нержавеющей стали марки X18H9T. Камера откачивается паромасляным диффузионным насосом, что позволяет получить при охлаждении насоса проточной водой из-под крана вакуум 10 мПа.

Как показывает рис. 3.7, в ячейке на фторопластовом основании 1 установлен резистивный нагреватель 2, представляющий собой керамическую пластину, покрытую пленкой хрома. Образец 3 (планарная либо сэндвичевая структура с пленкой органического полупроводника) прижимается к поверхности резистивного нагревателя 2 упругими прижимными электродами 4, смонтированными на основании 1. Измерение температуры осуществляется хромель-копелевой термопарой 5, которая прикреплена к контрольному образцу 6 неорганическим термостойким цементом. Термопарные провода выводятся из вакуумной камеры через термопарный разъем 7. Полезный токовый сигнал образца идет через электрометрический разъем 8, а напряжение на образец, напряжение на нагреватель – через разъем 9. Установка позволяет производить измерения температурной зависимости проводимости в диапазоне температур от комнатной до 200°C. При этом обычно образец прогревается до заданной температуры, выдерживается при этой температуре в течение 500 с, затем осуществляется охлаждение образца со скоростью 1,7 К/мин.

Проводимость на постоянном токе и температурная зависимость проводимости измеряются с помощью электрометров В7-30, В7Э-42, В7-57 (Белвар, Минск). Измерения выполняются в омическом режиме при напряжении между электродами 10–100 В, что соответствует напряженности электрического поля $(0,15–1,5) \times 1,7 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$.

Таким образом, измерения по методу циклической термодесорбции и их анализ на основе соотношений (3.1)–(3.8) позволяют идентифицировать реализацию прыжкового механизма проводимости в исследуемом материале и определить численные значения таких микроскопических параметров прыжкового электропереноса, как концентрация центров локализации в материале без примеси и радиусы локализации электронов в собственных и примесных состояниях, что будет продемонстрировано в последующих подразделах для конкретных органических полупроводниковых материалов, как молекулярных, так и полимерных [42, 48, 53–65].

3.2. ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК МЕТАЛЛФТАЛОЦИАНИНОВ

Как известно, электрические свойства пленок фталоцианина и его металлокомплексов (металлфталоцианинов) весьма чувствительны к воздействию адсорбированного из атмосферы кислорода (см., например, [66]). В этом смысле они представляют собой идеальные объекты для исследования методом циклической термодесорбции, являясь в то же время перспективными материалами для элементов органической электроники, в частности, адсорбционно-резистивных сенсоров газовой среды [67].

В данном подразделе будут рассматриваться электрические свойства фталоцианина свинца (PbPc) [42], безметалльного фталоцианина (H₂Pc) [68], фталоцианина меди (CuPc) [68] и серосодержащего безметалльного фталоцианина [63].

Пленки PbPc толщиной 100 нм были получены методом лазерного распыления в вакууме 10^{-2} Па порошкообразной мишени с последующим осаждением газообразных продуктов распыления на подложки из поликора со встречно-штыревой системой электродов, находящиеся при комнатной температуре. Как было показано методами сканирующей зондовой микроскопии [69], образующиеся пленки PbPc являются поликристаллическими с характерным размером зерен около 50 нм.

Экспериментальные данные, полученные для пленок PbPc методом циклической термодесорбции при постепенном увеличении температуры от 40 до 140°C, представлены на рис. 3.8. Они показывают, что по мере десорбции кислорода вначале (интервал *A–B* на графике) наблюдается увеличение как энергии активации проводимости, так и вероятности нерезонансного туннелирования электронов (предэкспоненциального множителя σ_0), что соответствует увеличению концентрации центров локализации, обеспечивающих прыжковый электроперенос. Затем, по достижении некоторой критической концентрации адсорбированного кислорода (точка *B* на графике), дальнейшее уменьшение этой концентрации уменьшает значения E_a и σ_0 (интервал *B–C*), то есть концентрация центров локализации уменьшается. Сплошная линия на этом же рисунке представляет собой результат теоретических

расчетов по формулам (1.113)–(1.120). При расчетах использовались значения концентрации центров локализации в материале без примесей $n = 2,15 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ и радиусов локализации $a_1 = 0,425$, $a_2 = 0,22$ нм, которые наилучшим образом описывают экспериментальные данные.

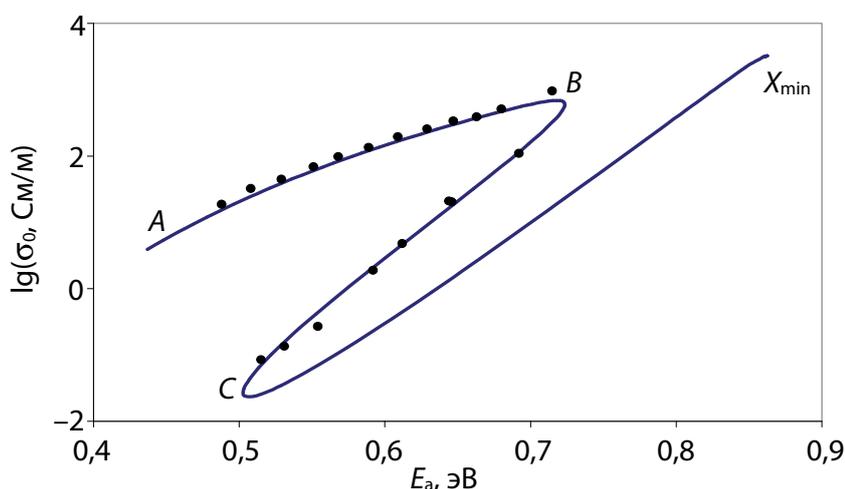


Рис. 3.8. Связь предэкспоненциального множителя с энергией активации проводимости при различных концентрациях адсорбированного кислорода в пленке PbPb: сплошная линия – расчет по двухуровневой модели прыжковой проводимости; точки – экспериментальные данные

Рис. 3.9 показывает экспериментальную и расчетную связи проводимости с ее энергией активации в пленках PbPb. Приведенные на рис. 3.8, 3.9 экспериментальные и расчетные данные можно пояснить, используя рис. 3.10–3.12, на которых $x = n_2 / n$ – относительная концентрация адсорбированных молекул кислорода. При высоких начальных концентрациях адсорбированного кислорода (точка A на рис. 3.10–3.12) 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 A–B на рис. 3.10–3.12). При концентрации кислорода, соответствующей точке B на рис. 3.10–3.12, происходит перезахват уровня Ферми примесными состояниями, перенос электронов по которым и вносит основной вклад в проводимость пленок PbPb при дальнейшем уменьшении

концентрации адсорбированного кислорода. При этом указанная дальнейшая десорбция кислорода уменьшает как энергию активации проводимости, так и величину туннельного множителя σ_0 .

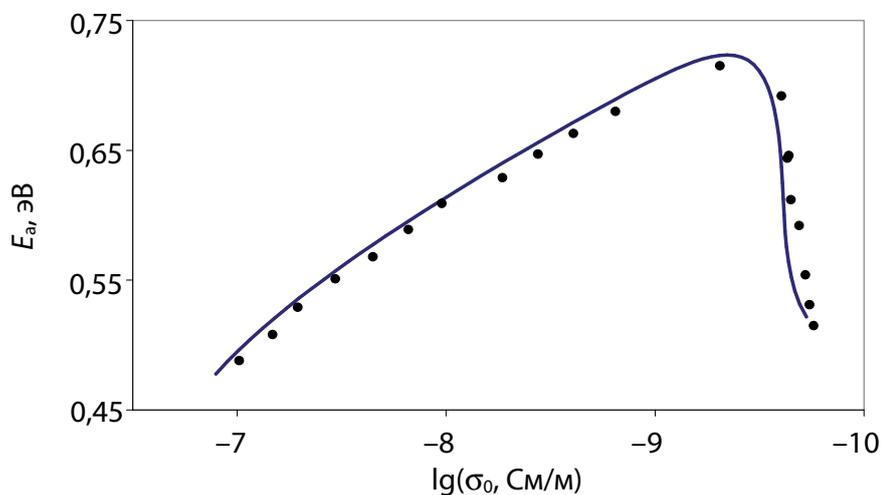


Рис. 3.9. Связь энергии активации проводимости с проводимостью при различных концентрациях адсорбированного кислорода в пленке PсPb: сплошная линия – расчет по двухуровневой модели прыжковой проводимости; точки – экспериментальные данные

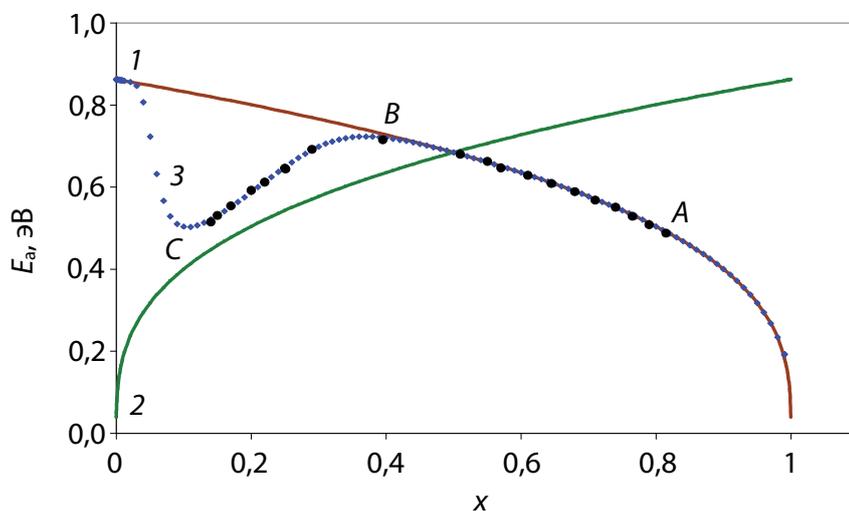


Рис. 3.10. Зависимость энергии активации проводимости пленки PсPb от относительной концентрации адсорбированного кислорода: 1 – с учетом только собственных состояний; 2 – с учетом только примесных состояний; 3 – по двухуровневой модели прыжковой проводимости; точки – экспериментальные данные

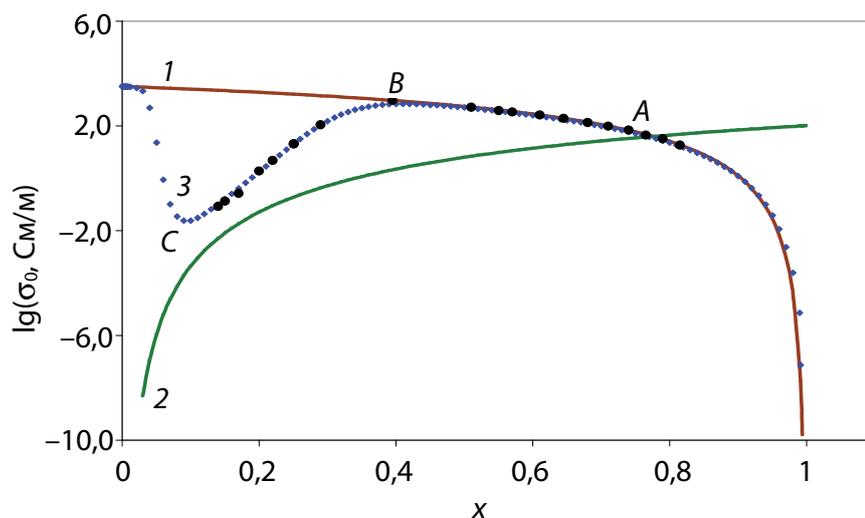


Рис. 3.11. Зависимость предэкспоненциального множителя пленки РсР от относительной концентрации адсорбированного кислорода:

- 1 – с учетом только собственных состояний;
- 2 – с учетом только примесных состояний;
- 3 – по двухуровневой модели прыжковой проводимости;
- точки – экспериментальные данные

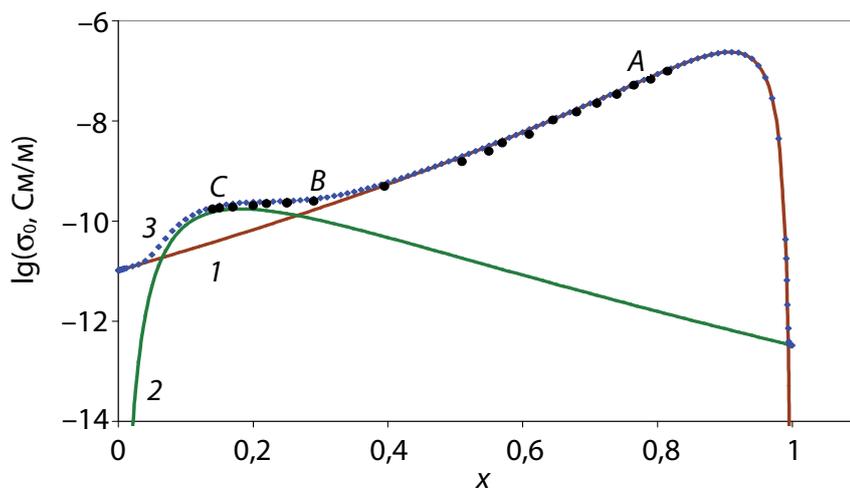


Рис. 3.12. Зависимость проводимости пленки РсРв от относительной концентрации адсорбированного кислорода:

- 1 – с учетом только собственных состояний;
- 2 – с учетом только примесных состояний;
- 3 – по двухуровневой модели прыжковой проводимости;
- точки – экспериментальные данные

Таким образом, метод циклической термодесорбции в сочетании с двухуровневой моделью прыжковой проводимости позволил определить для пленок РвРс численные значения таких парамет-

ров прыжкового электропереноса, как концентрация центров локализации и радиусы локализации электронов в примесных и собственных состояниях, а также установить, по каким состояниям – собственным или примесным – осуществляется в зависимости от температуры прыжковый перенос электронов.

Для исследования влияния адсорбированного кислорода на электрофизические свойства безметалльного фталоцианина использовалась серия из десяти пленок толщиной 200 нм, приготовленная термическим напылением в одном вакуумном цикле. Пленки были напылены на поликоровые подложки, снабженные встречно-штыревой системой электродов, находящиеся при комнатной температуре. Температурные зависимости проводимости измерялись методом циклической термодесорбции в диапазоне температур от 40 до 75°C.

На рис. 3.13 представлены температурные зависимости проводимости одного из образцов данной серии при различных температурах начала охлаждения.

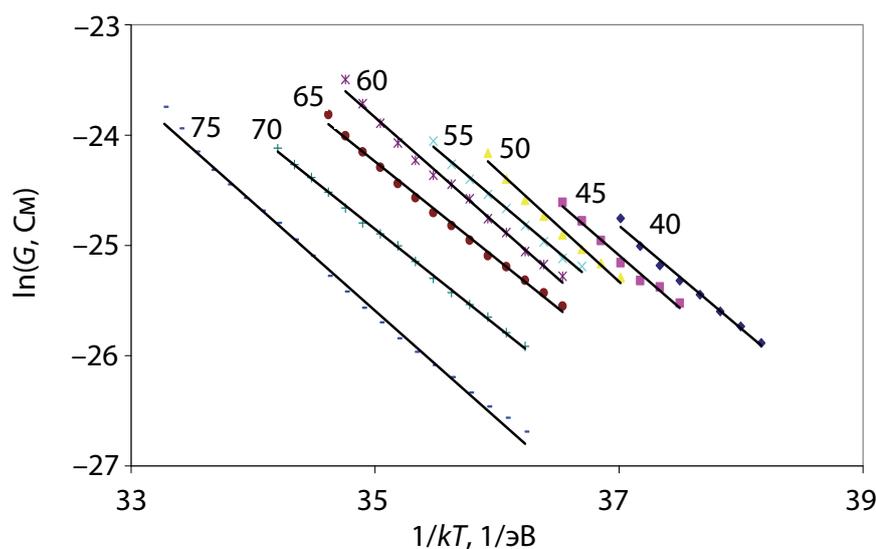


Рис. 3.13. Температурные зависимости проводимости H_2Pc

По результатам измерения температурной зависимости проводимости на воздухе и в вакууме были определены значения энергии активации проводимости, величины, обратной энергии активации проводимости, проводимости при температуре 300 К и предэкспоненциального множителя в температурной зависимости проводимости для каждого образца данной серии. В таблице представлены указанные величины для всей серии образцов при

температуре 40°C. Как показывают приведенные в таблице данные, для образцов серии наблюдается весьма существенный разброс характеристик проводимости.

Таблица

**Экспериментальные значения
характеристик проводимости H_2Pc при 40°C**

Вакуум	$T, ^\circ C$	$\ln G_0, Cm$	$\ln G_{300}, Cm$	$E, эВ$	$1/E, 1/эВ$
	40	6,9530	-29,2816	0,9375	1,0667
		29,6740	-29,6265	1,5344	0,6517
		22,9600	-29,0168	1,3449	0,7436
		24,0370	-26,9775	1,3200	0,7576
		23,7270	-31,2102	1,4215	0,7035
		14,4920	-28,5418	1,1135	0,8981
		21,2240	-30,3547	1,3346	0,7493
		27,1200	-26,1013	1,3771	0,7262
		30,5730	-26,3507	1,4729	0,6788
		2,2295	-28,4874	0,7948	1,2582

На рис. 3.14 приведена экспериментальная связь энергии активации проводимости безметалльного фталоцианина с предэкспоненциальным множителем в температурной зависимости проводимости для отдельно взятого произвольного образца. Эти данные дают возможность сделать некоторые выводы о роли адсорбированного кислорода. Используя модель двухуровневого прыжкового переноса электронов, можно заключить, что наличие двух ветвей соответствует двум видам проводимости: по собственным электронным состояниям и по примесным состояниям адсорбированного кислорода. Как показывает рис. 3.14, при высоких концентрациях адсорбированного кислорода (участок $A-B$) отмечается снижение энергии активации проводимости и соответствующее уменьшение предэкспоненциального множителя в температурной зависимости проводимости. Такое уменьшение связано с тем, что перенос электронов происходит по примесным центрам локализации адсорбированного кислорода.

По мере десорбции кислорода после достижения некоторого критического значения относительной концентрации адсорбированного кислорода (точка B) наблюдается последующее повышение энергии активации и соответствующее увеличение предэкспоненциального множителя в температурной зависимости проводимости (участок $B-C$), то есть происходит переход от проводимости

по примесным состояниям к проводимости по собственным состояниям, по которым впоследствии и осуществляется электроперенос при дальнейшем уменьшении концентрации адсорбированного кислорода.

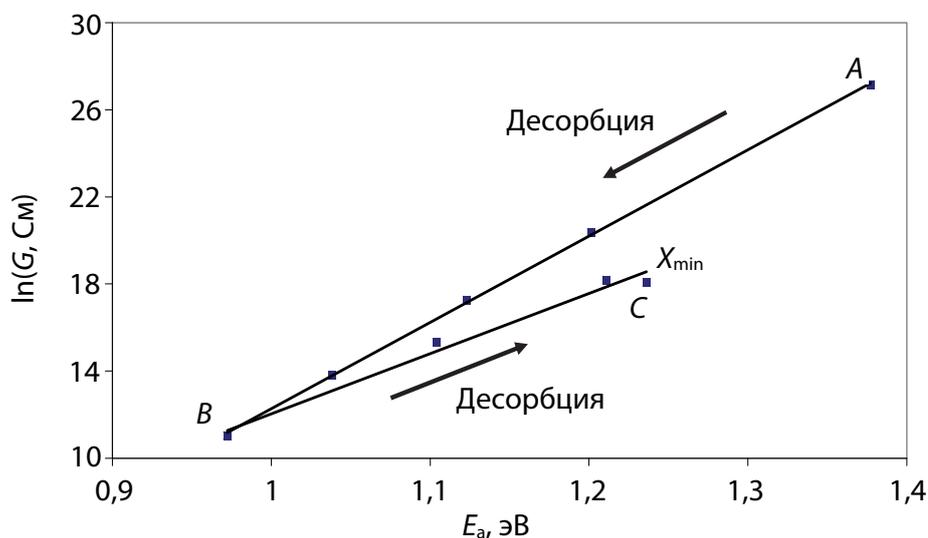


Рис. 3.14. Связь энергии активации проводимости с предэкспоненциальным множителем в тонких пленках H_2Pc

На рис. 3.15 представлена связь предэкспоненциального множителя с энергией активации проводимости для значений, измеренных в температурном интервале от 40 до 75°C для всей серии образцов. Полученные экспериментальные зависимости отражают правило Мейера – Нелдела, согласно которому связь между энергией активации проводимости и логарифмом предэкспоненциального множителя в температурной зависимости проводимости G_0 является линейной. На основе такого характера зависимости, согласующегося с расчетами по двухуровневой модели прыжкового переноса, можно сделать вывод, что разброс электрофизических характеристик образцов безметалльного фталоцианина (таблица) обусловлен различной концентрацией адсорбированного кислорода в разных образцах.

Таким образом, в безметалльном фталоцианине электроперенос может происходить как по собственным центрам локализации материала, так и по примесным центрам локализации адсорбированного кислорода, причем по мере десорбции кислорода отмечается переход от примесной проводимости к собственной.

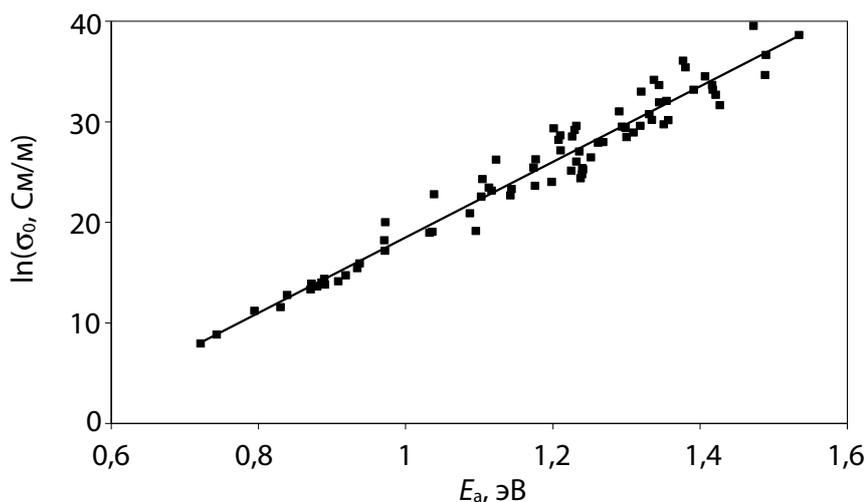


Рис. 3.15. Связь предэкспоненциального множителя с энергией активации проводимости, измеренной в вакууме в температурном интервале от 40 до 75°C для всей серии образцов

Рассмотрим теперь результаты для пленок безметалльного серосодержащего фталоцианина, синтезированного в Афинском институте теоретической и физической химии [63]. Структура молекулы этой производной фталоцианина представлено на рис. 3.16.

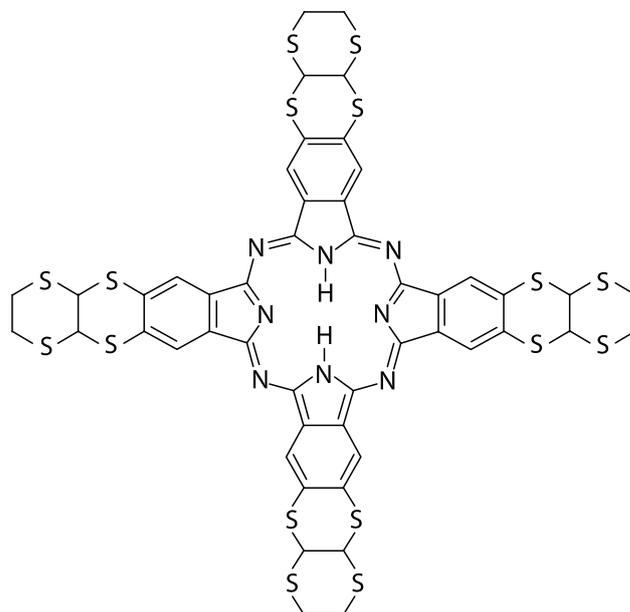


Рис. 3.16. Структурная формула молекулы безметалльного серосодержащего фталоцианина

Пленки из безметалльного серосодержащего фталоцианина были получены термическим напылением в вакууме при давлении

10^{-2} Па на поликоровые подложки, снабженные встречно-штыревой системой электродов, находящиеся при комнатной температуре. Толщина исследуемых пленок безметалльного серосодержащего фталоцианина находилась в диапазоне от 40 до 60 нм. Температурные зависимости проводимости измерялись методом циклической термодесорбции в диапазоне температур начала охлаждения от 40 до 90°C. Такие зависимости для температур начала охлаждения 75, 85 и 90°C представлены на рис. 3.17. Рисунок показывает, что температурные зависимости проводимости являются линейными в координатах $\ln G - 1/kT$.

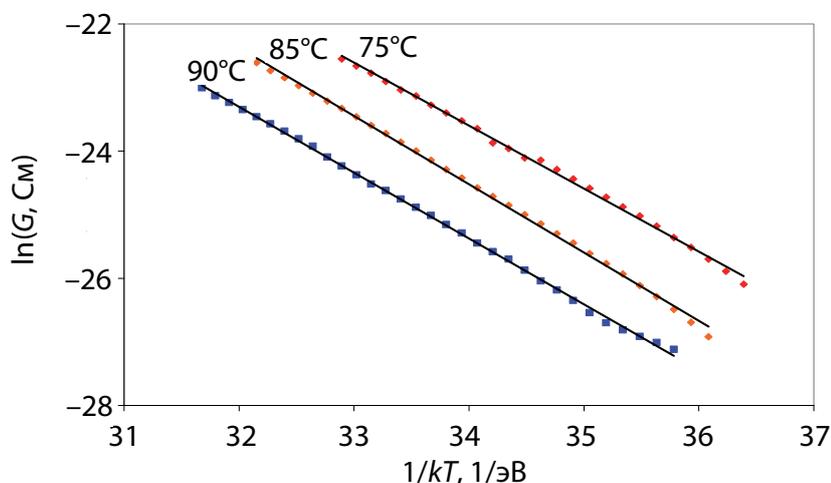


Рис. 3.17. Температурные зависимости проводимости серосодержащего безметалльного фталоцианина

Такая линейность свидетельствует о том, что один из каналов переноса электронов (по примесным или по собственным состояниям) существенно преобладает. Для того чтобы определить, который канал преобладает, представим графически связь измеренных значений предэкспоненциального множителя с энергией активации проводимости в координатах $\ln G_0 - E_a$. Эта зависимость, в свою очередь, должна быть близка к линейной, что и наблюдается по результатам экспериментальных исследований, которые представлены на рис. 3.18. Во время процесса десорбции кислорода наблюдается снижение энергии активации проводимости и соответствующее уменьшение предэкспоненциального множителя. Сопоставляя экспериментальные данные с результатами расчетов по двухуровневой модели прыжковой проводимости, можно сделать вывод, что такое уменьшение связано с тем, что перенос

электронов происходит по примесным центрам локализации адсорбированного кислорода.

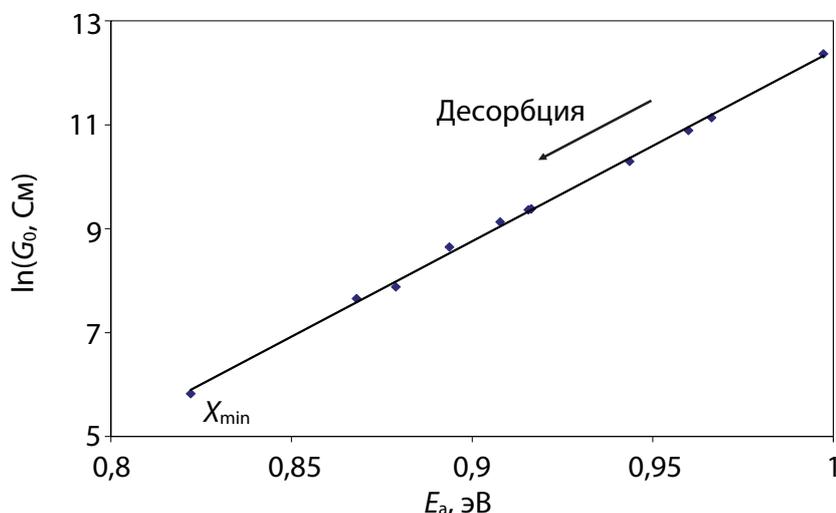


Рис. 3.18. Связь энергии активации проводимости с предэкспоненциальным множителем в пленках серосодержащего H_2Pc

На основе экспериментальных значений энергии активации проводимости определены концентрации центров локализации, которые лежат в пределах $1,9 \cdot 10^{26} - 3,3 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, а также по наклону линии регрессии вычислен радиус локализации примесных состояний, численное значение которого составило 82 пм.

Теперь рассмотрим результаты для пленок фталоцианина меди (CuPc), которые были получены лазерным напылением в вакууме при давлении 10^{-2} Па на поликоровые подложки, снабженные встречно-штыревой системой электродов, находящиеся при комнатной температуре. Толщина пленок CuPc составляла 40 нм. Температурные зависимости проводимости пленок измерялись методом циклической термодесорбции в диапазоне температур от 40 до 75°C.

Полученные таким образом при постепенном увеличении температуры пленок CuPc от 40 до 75°C данные представлены на рис. 3.19. Они показывают, что по мере десорбции кислорода наблюдается увеличение как энергии активации проводимости, так и вероятности нерезонансного туннелирования электронов (предэкспоненциального множителя G_0), что соответствует увеличению концентрации центров локализации, обеспечивающих прыжковый электроперенос.

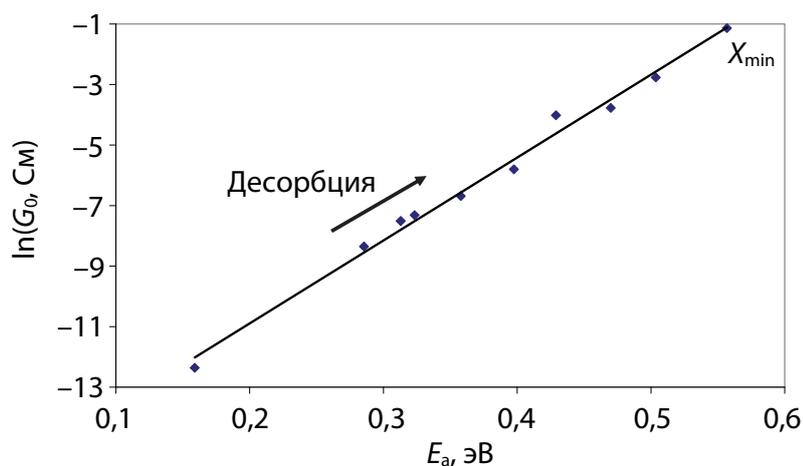


Рис. 3.19. Связь энергии активации проводимости с предэкспоненциальным множителем в пленках CuPc

Сравнивая полученные результаты с результатами расчетов по формулам (3.1)–(3.8), то есть по двухуровневой модели прыжковой проводимости, можно лишь сделать вывод о том, что такое увеличение связано с переносом электронов либо по собственным центрам локализации CuPc (участок $A-B$ на рис. 3.4), либо же по совместной системе собственных и примесных центров локализации (участок $B-X_{\min}$ на рис. 3.4).

3.3. ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАМИДОАМИНА

В данном подразделе рассматриваются свойства пленок дендримера на основе полиамидамина (ПАМАМ), содержащего в периферийной части группы 1,8-нафталимида [56]. Структурная формула ПАМАМ приведена на рис. 3.20.

Спектры поглощения и флуоресценции как пленок, так и растворов ПАМАМ приведены на рис. 3.21. Отсутствие принципиальных отличий в спектрах пленок и растворов, характерное для π -сопряженных органических соединений, свидетельствует об относительной слабости межмолекулярного взаимодействия, что позволяет предполагать локализацию электронных состояний в пленках ПАМАМ и, как следствие, реализацию в этих пленках прыжкового механизма проводимости.

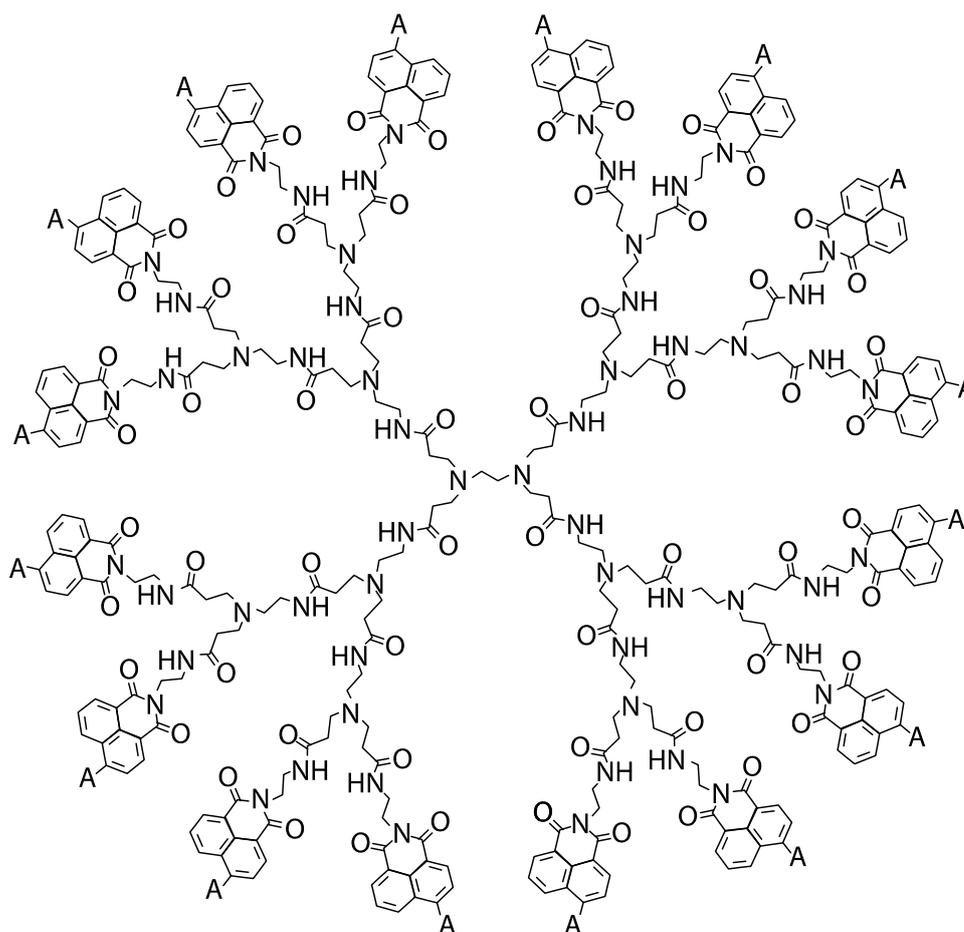


Рис. 3.20. Структурная формула соединения на основе полиамидоамина

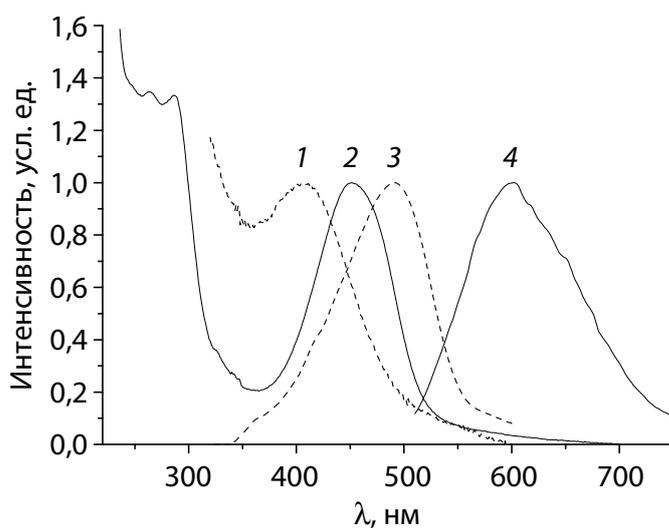


Рис. 3.21. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3, 4) пленок (2, 4) и этанольных (10^{-6} моль/л) растворов (1, 3) соединения ПАМАМ

Применение правила зеркальной симметрии к спектрам поглощения и позволяет определить положение нижней незанятой молекулярной орбитали (ННМО). Соответствующее значение составляет 2,4 эВ.

Пленки исследуемого соединения ПАМАМ толщиной 50 нм были получены методом термического распыления в вакууме с последующим осаждением продуктов распыления на подложки. Для электрофизических измерений использовались стеклянные подложки с нанесенным на их поверхность прозрачным слоем смеси оксидов индия и олова (ИТО). На подложке была сформирована многослойная структура из последовательно нанесенных слоев исследуемого материала и верхнего электрода из серебра толщиной 20 нм. Слои были нанесены в одном вакуумном цикле. Скорость осаждения пленок не превышала 1 нм/с. Температурные зависимости проводимости пленок измерялись как в воздухе (рис. 3.22), так и в вакууме методом циклической термодесорбции в диапазоне температур от 40 до 75°C.

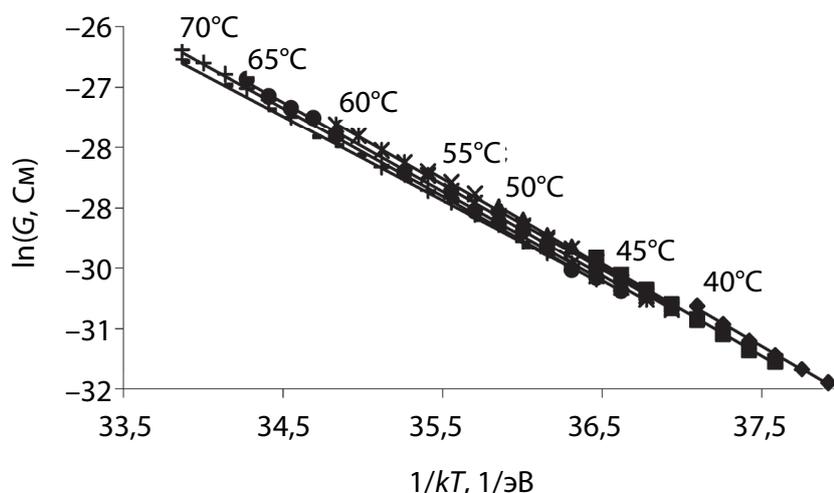


Рис. 3.22. Температурные зависимости проводимости ПАМАМ, измеренные на воздухе

Измеренные при различных температурах начала охлаждения температурные зависимости проводимости пленок ПАМАМ позволили определить набор значений предэкспоненциального множителя в температурной зависимости проводимости G_0 и набор значений энергии активации проводимости E_a , соответствующих различным концентрациям адсорбированных молекул кислорода.

Связь между величинами энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя в температурной зависимости проводимости для пленки ПАММ как для измерений в воздухе, так и для измерений в вакууме, приведена на рис. 3.23. Для зависимости, соответствующей измерениям в вакууме, можно отметить два участка: участок 1–2, на котором происходит увеличение предэкспоненциального множителя при увеличении энергии активации, и участок 2–3, на котором происходит уменьшение предэкспоненциального множителя при уменьшении энергии активации. При этом точка 1 соответствует минимальной температуре начала охлаждения 40°C, точка 2 – 65°C, и точка 3 соответствует температуре 75°C (минимальная концентрация адсорбированного кислорода). На зависимости, соответствующей измерениям в воздухе, также можно выделить два участка: участок 1–2, на котором происходит уменьшение предэкспоненциального множителя при уменьшении энергии активации, и участок 2–3, на котором происходит увеличение предэкспоненциального множителя при увеличении энергии активации. При этом точка 1 соответствует минимальной температуре начала охлаждения 40°C, точка 2 – 50°C, и точка 3 соответствует температуре 75°C. Следует отметить, что испарение образца при температуре 75°C еще не происходило ни в воздухе, ни в вакууме.

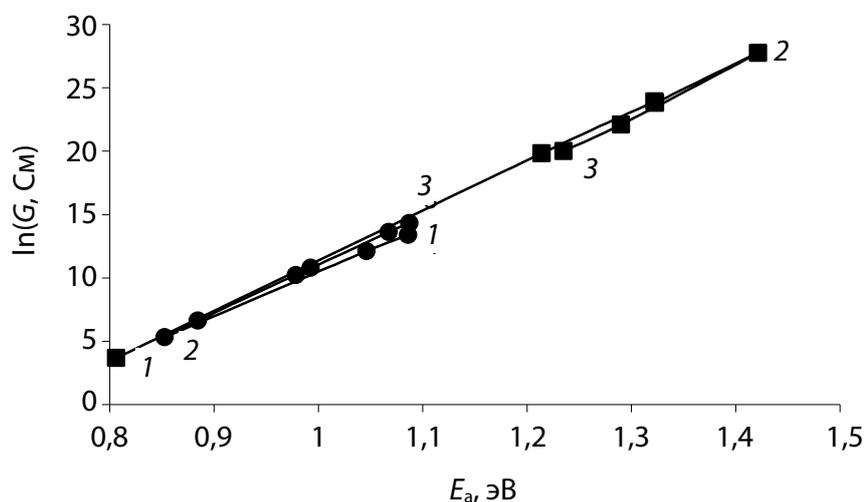


Рис. 3.23. Связь между энергией активации и предэкспоненциальным множителем в температурной зависимости проводимости для многослойной структуры на основе ПАММ при измерениях: точки – в воздухе; квадраты – в вакууме

Представленные на рис. 3.23 данные можно объединить, применяя соотношения (3.1)–(3.8). При расчетах использовались значения $n = n_1 + n_2 = 9 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$, $a_1 = 0,1 \text{ нм}$, $a_2 = 0,09 \text{ нм}$, обеспечивающие наилучшее согласие с экспериментальными данными. Напомним, что радиусы локализации a_1 и a_2 соответствуют собственным электронным состояниям ПАМAM и состояниям адсорбированного кислорода соответственно. Так же, как и для фталоцианинов, выполняется условие $a_2 < a_1$. Это может быть обусловлено, в первую очередь, малостью энергии связи адсорбированных молекул кислорода с молекулами ПАМAM, вследствие чего смещенные вниз по шкале энергии верхние заполненные уровни примесной зоны оказываются существенно ближе к собственным, чем нижние незаполненные.

Диэлектрическая проницаемость при расчетах с учетом малости радиусов локализации по-прежнему полагалась равной единице.

На рис. 3.24 приведена зависимость энергии проводимости пленки ПАМAM от относительной концентрации адсорбированного кислорода $x = n_2 / n_1$.

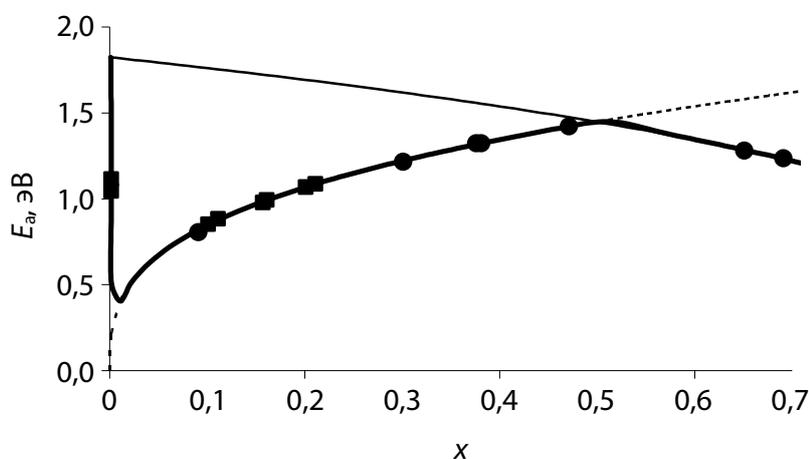


Рис. 3.24. Связь между энергией активации и относительной концентрацией адсорбированного кислорода: точки – измерения в воздухе; квадраты – измерения в высоком вакууме; линии соответствуют расчетам по формулам (3.1)–(3.8): сплошная – рассчитана для собственной проводимости; пунктирная – для примесной проводимости по состояниям адсорбированного кислорода; полужирная сплошная – для проводимости по совместной системе собственных и примесных состояний

Как показывает рис. 3.24, экспериментальные значения энергии активации, измеренные как в воздухе, так и в вакууме, ложатся на одну и ту же теоретическую кривую, причем данным для измерений в вакууме соответствуют меньшие значения концентрации адсорбированного кислорода, что и следовало ожидать.

При малой относительной концентрации адсорбированного кислорода ($x < 0,02$) перенос заряда происходит по совместной системе собственных и примесных состояний; при больших значениях x – переход к проводимости по примесным состояниям, затем при $x > 0,5$ начинают работать только собственные состояния. Для пленки ПАМAM имеются экспериментальные данные, которые попадают во все три области.

Таким образом, соответствие расчетных и экспериментальных зависимостей позволяет сделать вывод о том, что в пленках ПАМAM реализуется прыжковый механизм проводимости. В зависимости от концентрации адсорбированного кислорода электроперенос может осуществляться либо по собственным состояниям ПАМAM, либо по примесным состояниям адсорбированного кислорода, либо по совместной системе собственных и примесных состояний.

3.4. ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПЕРИЛЕНОВЫХ ПИГМЕНТОВ

В данном подразделе рассматривается влияние адсорбированного кислорода на пленки таких производных перилена (периленовые пигменты), как N,N-диметилдиимид перилентетракарбоновой кислоты (PTCDI) и диангидрид перилентетракарбоновой кислоты (PTCDA) [57, 70–72]. Материалы периленового ряда представляют собой органические полупроводники, и пленки на их основе широко используются в органической оптоэлектронике.

Пленки PTCDI толщиной 100 нм были получены лазерным распылением в вакууме при давлении 10^{-2} Па порошкообразной мишени с последующим осаждением продуктов распыления на поликорковые подложки, снабженные встречно-штыревой системой электродов. При этом одна серия образцов была напылена на

подложки, имеющие температуру 20°C, а другая серия образцов – на подложки, имеющие температуру 150°C. Как было показано методами атомно-силовой микроскопии в контактном режиме (рис. 3.25) и растровой электронной микроскопии [70, 71], образующиеся пленки РТСДИ имеют зеренную структуру, причем пленки, напыленные на подложки при температуре 150°C, имеют большую шероховатость и большую величину межзеренных промежутков по сравнению с пленками, напыленными на подложки, имеющими температуру 20°C. Такое различие в топографии поверхности позволяет предположить, что адсорбционная способность больше у пленок, напыленных на подложки при температуре 150°C. Проводимость на постоянном токе при напряжении 10 В измерялась в вакууме при давлении 10^{-2} Па электрометром В7Э-42 (Белвар, Минск) с использованием метода циклической термодесорбции.

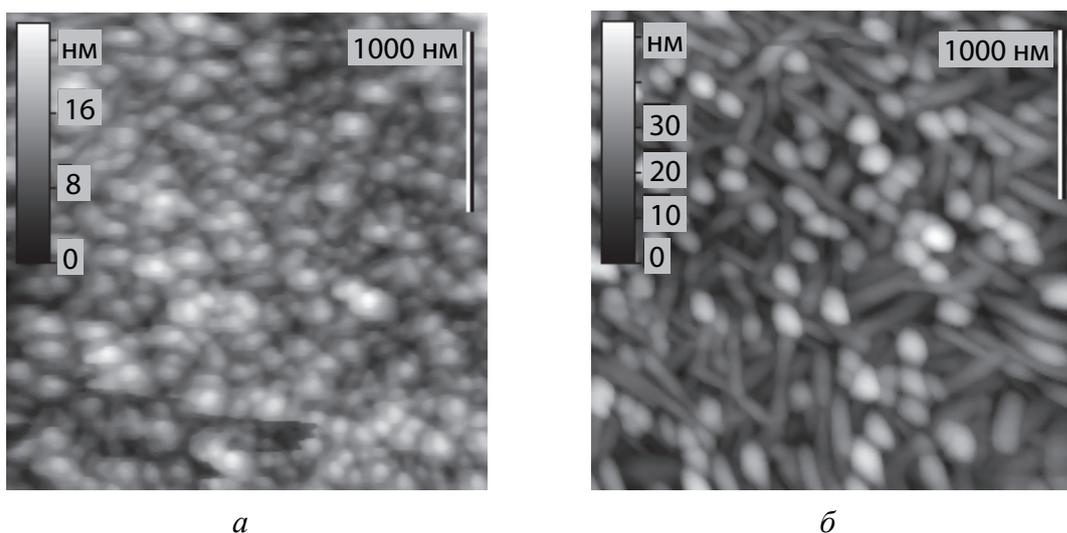


Рис. 3.25. Изображение поверхности пленки РТСДИ толщиной 100 нм, напыленной на подложку: *а* – с температурой 20°C; *б* – с температурой 150°C

Результаты эксперимента, полученные этим методом при постепенном увеличении температуры начала охлаждения T_0 от 60 до 110°C, представлены на рис. 3.26. Изображенные на рис. 3.26 кривые качественно соответствуют зависимости энергии активации проводимости от концентрации адсорбированного кислорода, которая уменьшается с ростом T_0 . При этом на кривых наблюдаются участки как увеличения, так и уменьшения энергии актива-

ции проводимости. Полученные зависимости могут быть объяснены на основе двухуровневой модели прыжковой проводимости, в соответствии с которой проводимость осуществляется по двум параллельным каналам – собственным и примесным электронным состояниям.

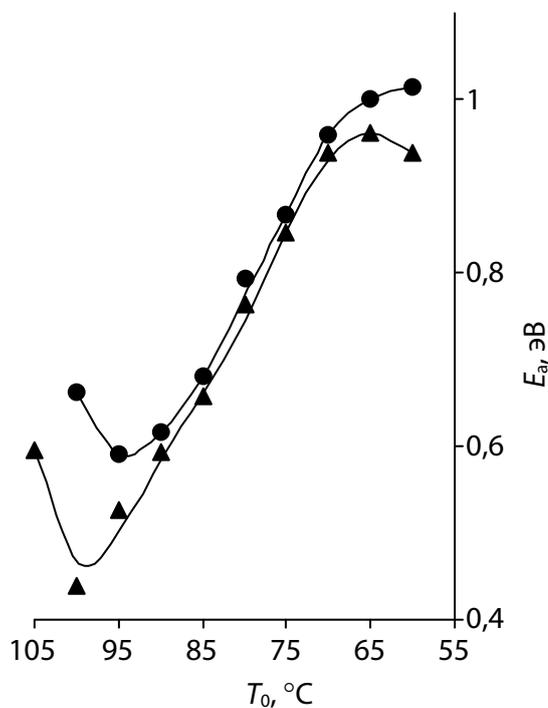


Рис. 3.26. Зависимость энергии активации проводимости E_a пленок PTCDI, напыленных на подложку от температуры начала охлаждения T_0 : точки – при температуре 20°C; треугольники – при 150°C

Результаты расчета энергии активации проводимости по формулам (3.1)–(3.8) приведены на рис. 3.27. Здесь под относительной концентрацией адсорбированного кислорода подразумевается величина $x = n_2 / n$. Наилучшее согласие результатов расчета с экспериментальными данными получено при значениях $a_1 = 87,5$ пм, $a_2 = 90$ пм, $n = 3,3 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$, одинаковых для пленок с обоими типами топографии поверхности. Как показывает рис. 3.27, при $x > 0,5$, то есть при высоких концентрациях адсорбированного кислорода, проводимость и ее энергия активации обусловлены переносом электронов по собственным состояниям.

Десорбция кислорода уменьшает количество примесных состояний, увеличивая тем самым количество собственных, что при-

водит к росту энергии активации проводимости в согласии с соотношениями (3.1)–(3.8). Отметим, что этой области соответствуют экспериментальные данные лишь для образцов, напыленных на подложки при температуре 150°C. Это подтверждает сделанное выше предположение, что такие образцы имеют более высокую адсорбционную способность.

При $x < 0,5$ уровень Ферми перезахватывается примесными состояниями, которые и обеспечивают перенос электронов в пленках PTCDI при уменьшении относительной концентрации адсорбированного кислорода вплоть до значения $x = 0,02$.

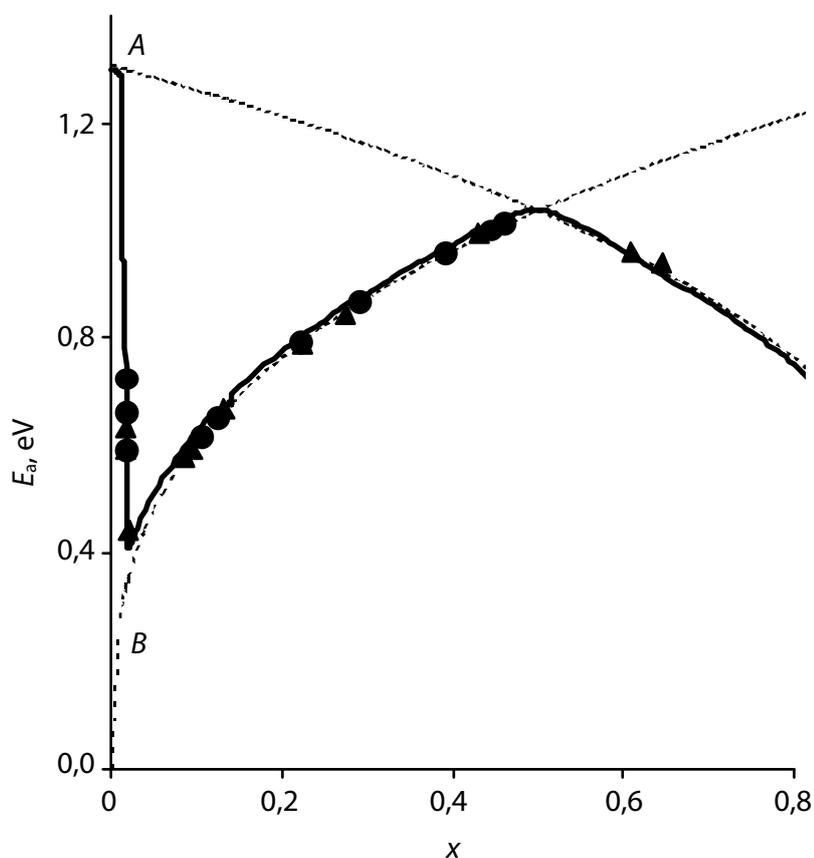


Рис. 3.27. Зависимости энергии активации проводимости E_a пленки PTCDI от относительной концентрации адсорбированного кислорода x : точки – экспериментальные данные для пленок, напыленных на подложки при температуре 20°C; треугольники – при температуре 150°C; пунктирные линии – результаты расчета с учетом только собственных состояний (A) и с учетом только примесных состояний (B); сплошная линия – расчет по двухуровневой модели

Затем вновь происходит переход от примесной проводимости к собственной, и экспериментальные точки в этой области соответствуют ситуации, при которой проводимость обеспечивается переносом электронов по совместной системе собственных и примесных электронных состояний.

Таким образом, сопоставление экспериментальных данных по циклической термодесорбции с расчетами в рамках двухуровневой модели прыжковой проводимости позволило определить радиусы локализации электронов для примесных и собственных состояний и концентрацию центров локализации в пленках N,N-диметилдимида перилентетракарбонической кислоты. Установлено также, что в зависимости от концентрации молекул адсорбированного кислорода проводимость этих пленок может быть обусловлена как независимо собственными либо примесными локализованными электронными состояниями, так и совместной системой собственных и примесных состояний. Отметим также, что топография поверхности не влияет на микроскопические параметры электропереноса, а различие электрофизических свойств пленок PTCDI с разной топографией поверхности вызвано различием адсорбционных способностей и, как следствие, различием в этих пленках концентрации адсорбированных молекул кислорода.

Другим исследованным периленовым пигментом был диангидрид перилентетракарбонической кислоты (PTCDA). При этом использовались не только однокомпонентные пленки PTCDA, но и пленки на основе композита PTCDA – полистирол (PS).

Пленки толщиной 100 нм PTCDA и композитов PTCDA – 20 мас. % PS, PTCDA – 5 мас. % PS были получены лазерным распылением в вакууме при давлении 10^{-2} Па соответствующих мишеней с последующим осаждением продуктов распыления на поликорковые подложки, снабженные встречно-штыревой системой электродов. Мишени представляли собой прессованные таблетки необходимого состава.

Спектры поглощения пленок PTCDA и нанокompозита с полистиролом на его основе представлены на рис. 3.28. Полученные данные показывают, что диспергирование наночастиц PTCDA в матрицу полистирола не изменяет положения пиков поглощения в оптических спектрах, то есть не смещает электронные энергетические уровни этого органического полупроводника при формировании полимерного нанокompозита. Следовательно, такой прин-

ципиально важный микроскопический параметр прыжкового электропереноса, как радиус локализации электронов, также не изменяется при диспергировании PTCDA в полистирол.

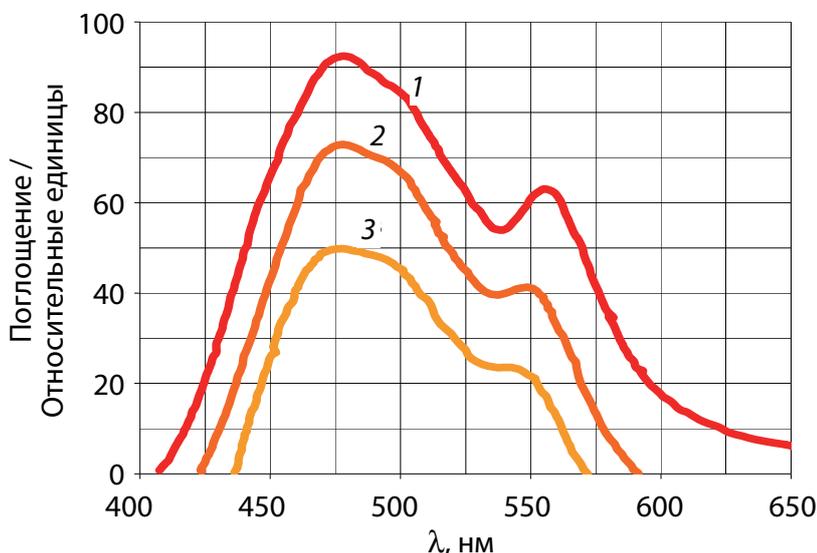


Рис. 3.28. Спектры поглощения пленок PTCDA (1) и нанокompозитов PTCDA – PS с содержанием PTCDA в композитной мишени 20 мас. % (2) и 5 мас. % (3)

При представлении экспериментальных результатов электрофизических измерений следует учитывать, как и обычно при использовании метода циклической термодесорбции, что численные значения концентраций адсорбированного кислорода неизвестны и могут быть восстановлены лишь на основе теоретической модели путем решения обратной задачи. На этом этапе наиболее наглядное представление данных эксперимента заключается в построении диаграмм энергия активации проводимости – туннельный множитель (предэкспоненциальный множитель в температурной зависимости проводимости). При анализе этих диаграмм следует учитывать, что увеличение концентрации центров локализации, обеспечивающих электропроводность, увеличивает как энергию активации, так и вероятность нерезонансного туннелирования электронов между центрами локализации, то есть туннельный множитель. Следующий момент, который необходимо учитывать, заключается в том, что уменьшение концентрации адсорбированного кислорода, то есть концентрации примеси, при десорбции увеличивает концентрацию собственных центров локализации, так

как примесные состояния образуются за счет отщепления примесных уровней от системы собственных электронных энергетических уровней материала.

Измерение электрофизических свойств композитных пленок с содержанием органического полупроводника РТСДА в мишени 5 мас. % показало, что свойства этих пленок не отличаются от электрофизических свойств пленок полистирола в связи с тем, что при таких концентрациях наночастицы органического полупроводника не образуют бесконечного кластера в среде полистирола.

На рис. 3.29 представлены результаты электрофизических измерений РТСДА и нанокompозита РТСДА – PS с содержанием РТСДА в композитной мишени 20 мас. %. Как показывает рисунок, измеренные зависимости линейны, то есть отражают правило Мейера – Нелдела, что свидетельствует о реализации в указанных пленках прыжкового механизма проводимости. Сходство полученных зависимостей заключается, во-первых, в том, что обе линии имеют практически одинаковый наклон (свидетельствует о совпадении радиусов локализации электронов в пленках РТСДА и нанокompозита РТСДА – PS). Этот факт согласуется с данными оптических измерений. Во-вторых, в пленках обоих типов десорбция, то есть уменьшение концентрации примеси, уменьшает концентрацию центров локализации, обеспечивающих электроперенос.

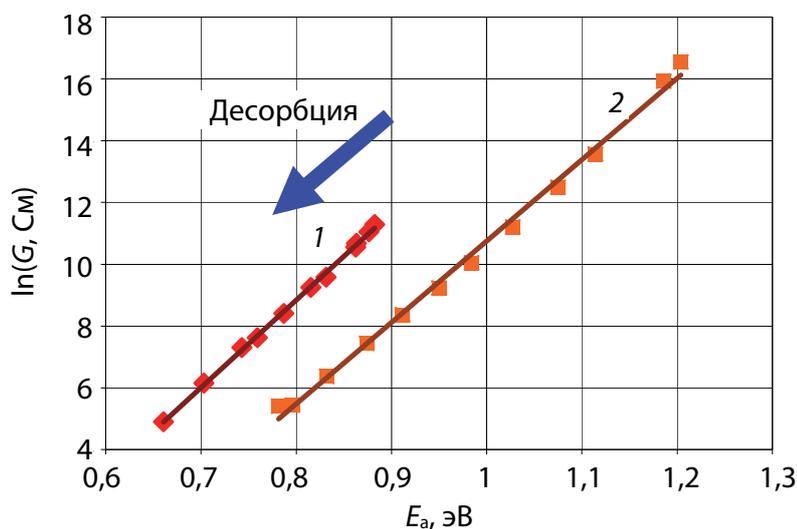


Рис. 3.29. Связь между энергией активации проводимости и туннельным множителем в пленках РТСДА (1) и нанокompозита РТСДА – PS с содержанием РТСДА в композитной мишени 20 мас. % (2)

Следовательно, как в пленках РТСДА, так и в композитных пленках РТСДА – PS прыжковый электроперенос осуществляется по примесным состояниям адсорбированного кислорода. Отличие же между указанными двумя типами пленок заключается в более широком диапазоне концентраций адсорбированного кислорода в пленках композита, способного адсорбировать большее количество кислорода за счет большей доли молекул РТСДА, доступных взаимодействию с молекулами кислорода из окружающей среды. Тем не менее, такого расширения диапазона концентраций адсорбированного кислорода оказалось недостаточно, чтобы захватить область собственной проводимости, как в вышерассмотренных пленках РТСДИ.

3.5. КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ ФТАЛОЦИАНИН МЕДИ – ПОЛИСТИРОЛ _____

Как было показано в подразделах 3.2 и 3.4, для некоторых производных фталоцианина и перилена при десорбции кислорода наблюдаются области как собственной, так и примесной проводимости; для других же во всем доступном интервале измерений – области либо только собственной, либо только примесной проводимости. В первом случае результаты измерений по методу циклической термодесорбции позволяют определить три параметра прыжкового электропереноса: радиусы локализации электронов в собственных и примесных состояниях и концентрацию центров локализации в материале без примесей. Во втором же случае только один параметр – радиус локализации электронов в тех состояниях, по которым осуществляется электроперенос. В частности, к фталоцианинам второго типа относится распространенный CuPc .

Таким образом, для получения более полной информации о параметрах прыжкового электропереноса желательно иметь максимально широкий диапазон концентраций адсорбированного кислорода в исследуемом материале. В данном подразделе рассматривается возможность расширения этого диапазона за счет формирования композитных пленок путем диспергирования наночастиц исследуемого органического полупроводника в газопроницаемую полимерную матрицу, а именно, частиц фталоцианина меди в матрицу полистирола [45, 46, 48, 55, 58, 59, 61, 62, 65, 73, 74].

Отметим, что описанная в предыдущем подразделе попытка формирования композитных пленок PTCDA – PS не привела к расширению диапазона концентраций адсорбированного кислорода, достаточному для обнаружения областей как примесной, так и собственной проводимости.

При выборе метода получения композитных пленок фталоцианин – полимер необходимо учитывать свойства каждого из компонентов получаемой композиции.

Очень слабая растворимость большинства металлфталоцианинов (MePc) в органических растворителях не позволяет получать качественные композитные пленки этих материалов методом осаждения из раствора. Кроме того, данный метод не обеспечивает требуемую чистоту получаемой пленки ввиду трудности полного удаления растворителя. В то же время MePc легко сублимируются в вакууме, что позволяет получать качественные пленки этих материалов.

Существует два варианта получения однородных композитных пленок вакуумным методом: одновременное распыление каждого из компонента из отдельных источников либо же распыление заранее подготовленной смеси компонентов из одного источника. Здесь был использован второй вариант, что потребовало поиска метода распыления смеси компонентов, который удовлетворял бы следующим требованиям. Во-первых, чтобы обеспечить получение однородных композитных пленок с заданной концентрацией компонентов, скорость осаждения каждого из компонентов должна быть пропорциональна их концентрации в смеси. Во-вторых, метод распыления должен обеспечивать получение качественных пленок для каждого компонента смеси.

Метод термического распыления в вакууме идеально подходит для получения качественных пленок фталоцианинов. Однако диспергирование этим методом полимеров обладает рядом недостатков. Во-первых, при контактном нагреве полимерного образца максимальная температура развивается на поверхности, граничащей с нагревателем. Поток паров попадает на подложку лишь после многократных отражений, при которых происходит дальнейшее диспергирование фрагментов и потеря их химической активности. Эти факторы снижают пленкообразующую способность паров и не позволяют получать высокую молекулярную массу конденсата. Во-вторых, разогрев всей массы полимера приводит к интенсивным термодеструкционным процессам во всем его объеме, в результате

чего внутренние области образца к моменту выхода на поверхность нагрева оказываются в значительной мере подвергнутыми деструкции. В-третьих, следствием такого подвода энергии является относительно большая инерционность процесса. В-четвертых, в потоке паров присутствуют микрокапли расплава полимера, выбрасываемые в пространство при выделении из внутренних слоев полимера. Эти факторы отрицательно сказываются на свойствах пленок.

При электронно-лучевом и ионно-лучевом воздействиях кинетическая энергия ускоренных заряженных частиц передается заряженным частицам вещества, в основном электронам. При этом происходит ионизация поверхностных атомов. Образующиеся ионы обладают избыточной потенциальной энергией, которая приводит к разогреву вещества и разрыву химической связи. В результате такого распыления в пространство выделяются как отдельные атомы, из которых построены макромолекулы, так и молекулярные группы. Таким образом, методы электронно- и ионно-лучевого распыления не пригодны для получения композитных пленок CuPc – полистирол, так как могут привести к частичному разложению фталоцианина.

Эффективным источником энергии является лазерное излучение. Плотность потока энергии в сфокусированном лазерном луче сравнима с плотностью потока энергии электронного и ионного пучков, однако процессы взаимодействия лазерного излучения с твердыми телами принципиально отличаются от процессов, происходящих при воздействии заряженных частиц на твердые тела.

Воздействие CO_2 -лазера на различные полимеры в вакууме достаточно хорошо известно [75]. Установлено, что воздействие лазерного излучения на термопластичные полимеры приводит к резкому повышению температуры в приповерхностном слое, его расплавлению, последующей термодеструкции полимера и испарению фрагментов макромолекул. Глубина проплавления в стационарном режиме зависит от прозрачности полимера для излучения. Отмечается, что при облучении таких полимеров, как полиэтилен и полистирол, процесс карбонизации не наблюдается, что можно объяснить более низкой прочностью скелетной связи по сравнению с боковыми. Достаточно высокая прозрачность полиэтилена и полистирола для излучения CO_2 -лазера обуславливает большую глубину проплавления и образование в объеме этого слоя газовых пузырей, что вызывает разбрызгивание расплава и

появление в продуктах распыления капельной фракции, существенно снижающей качество формируемой пленки. При этом возникновение пузырей определяется интенсивностью лазерного излучения: если она низкая, пузырей меньше, но они крупнее по объему, чем при более высокой.

Основными процессами взаимодействия электромагнитного излучения с веществом являются поглощение, рассеяние и отражение света. Для твердых диэлектриков различают несколько видов поглощения лазерного излучения, главными из которых считаются собственное (сплошное поглощение), обусловленное взаимодействием электромагнитных волн с кристаллической решеткой, и характеристическое (избирательное) поглощение, возникающее при взаимодействии излучения с колебаниями и вращениями молекул, которые обладают дипольным моментом. Как при сплошном поглощении излучения, так и при характеристическом, без протекания химических реакций энергия излучения расходуется на нагрев вещества.

Преимущества, которые дает применение лазеров в тонкопленочной технологии весьма значительны: простота и эффективность подвода большого количества энергии в рабочий объем вакуумной камеры; возможность практически безынерционного и достаточно точного дозирования подводимой энергии; высокие скорости испарения; отсутствие источников загрязнения испаряемого вещества; возможность нанесения пленок в газовой среде заданного состава и любого давления. Таким образом, метод лазерного распыления обеспечивает получение композитных пленок фталоцианин меди – полистирол, так как одинаково хорошо подходит как для испарения фталоцианинов, так и полимеров.

Установка для получения тонких органических пленок методом лазерного распыления сконструирована и изготовлена на базе универсального вакуумного поста ВУП-5, в котором откачка стальной вакуумной камеры осуществляется диффузионным насосом. Источником излучения является газовый CO_2 -лазер ЛГН-703, обеспечивающий плотность потока излучения $30\text{--}40 \text{ Вт/см}^2$ при длине волны $10,6 \text{ мкм}$. Для оптимизации процесса напыления тонких органических пленок были опробованы два варианта установки. На рис. 3.30 показана установка, использованная для получения фталоцианиновых пленок. Лазерный луч, вводимый в вакуумную камеру горизонтально через германиевое окно, отражается от

металлического зеркала и попадает в мишень. Продукты распыления мишени осаждаются на подложки, расположенные над мишенью. Держатель подложек приводится во вращение электродвигателем, что позволяет увеличить однородность получаемых пленок. Скорость испарения регулируется изменением мощности излучения, вводимого в вакуумную камеру. Конструктивное исполнение лазера ЛГН-703 не позволяет управлять мощностью генерируемого излучения, поэтому регулирование ее осуществляется путем рассеяния части лазерного луча на металлической светоделительной пластине, которая вводится в поле излучения микровинтом. Для получения пленок фталоцианина меди использовалась мишень, представляющая собой мелкодисперсный порошок CuPc , насыпанный в алюминиевый тигель. При формировании композитных пленок мишень изготавливалась прессованием под давлением 30 МПа смеси порошков фталоцианина меди и полистирола. Скорость осаждения пленок CuPc не превышает 1 нм/с.

Данным методом были получены высококачественные тонкие пленки фталоцианина меди, однако он не обеспечивал получения качественных пленок полистирола и композита фталоцианин меди – полистирол вследствие образования капельной фазы в осажденных композитных пленках (рис. 3.31, изображения получены методом растровой электронной микроскопии).

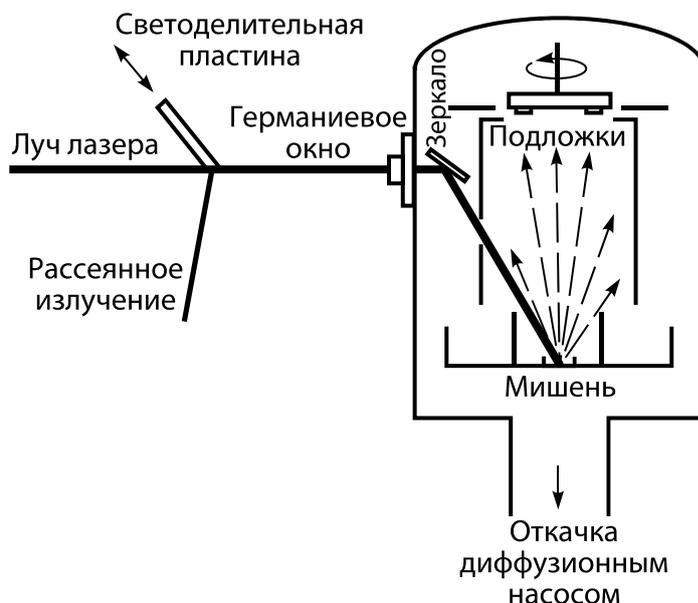


Рис. 3.30. Схема установки для получения однокомпонентных пленок на основе органических полупроводников

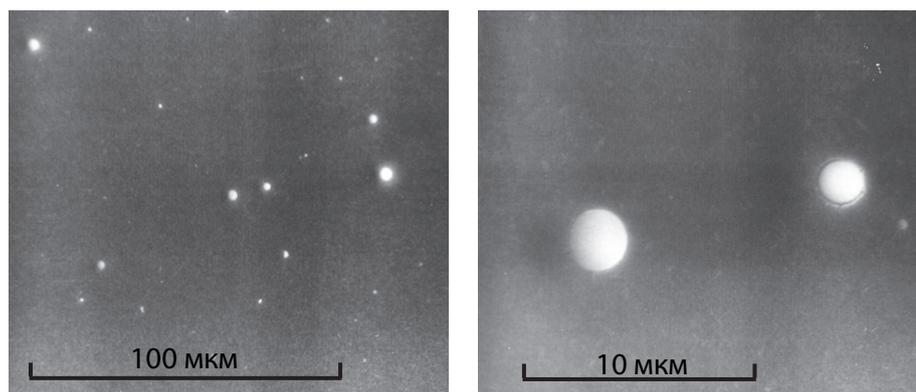


Рис. 3.31. Изображения поверхности композитной пленки, полученной лазерным распылением в вакууме мишени состава 40 мас. % фталоцианин меди – полистирол на установке, схема которой показана на рис. 3.30

Показанное на рис. 3.31 изображение поверхности композитной пленки, осажденной на кремниевую подложку описанным выше методом при распылении мишени состава 40 мас. % фталоцианин меди – полистирол, свидетельствует о том, что испарение полистирола сопровождается выбросом микрокапель расплава диаметром до 4 мкм, которые осаждаются на подложку, располагавшуюся на расстоянии 10 см от распыляемой мишени.

Для получения композитных пленок фталоцианин меди – полистирол был разработан метод, исключающий попадание микрокапель расплава полимера на подложки. Схема установки лазерного распыления, в которой реализован этот метод, представлена на рис. 3.32.

Лазерный луч, отразившись от зеркала, попадает на мишень, которая установлена на держателе подложек и вращается вместе с ним. Центр мишени лежит на оси вращения. Пространство под подложками и мишенью ограничено цилиндрическим металлическим экраном и связано с остальным вакуумным объемом через отверстие в основании цилиндрического экрана (через это отверстие проходит лазерный луч) и кольцевой зазор между держателем подложек и верхним краем цилиндрического экрана. При испарении вещества мишени капли расплава попадают на экран и не достигают подложек. Пары полистирола и фталоцианина меди концентрируются в объеме, ограниченном экраном, и осаждаются на подложки. Изменение ширины кольцевого зазора позволяет оптимизировать однородность осаждаемой пленки. Скорость осаждения композитных пленок составляла ~ 1 нм/с. В остальном этот вариант установки аналогичен первому варианту.

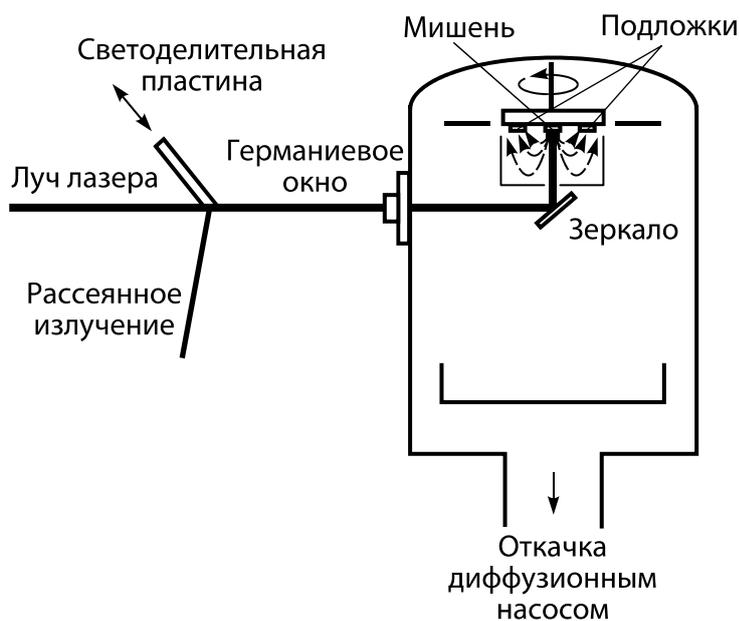


Рис. 3.32. Схема установки лазерного распыления, использовавшаяся для получения композитных пленок органический полупроводник – полимер

Для контроля скорости осаждения пленок использовался кварцевый резонатор, который располагался в непосредственной близости к подложкам так, чтобы на его поверхности осаждалась пленка такой же толщины, как и на подложках. Масса кварцевой пластинки резонатора при этом возрастала, и его резонансная частота изменялась. В первом приближении можно считать, что изменение резонансной частоты пропорционально изменению массы, то есть справедлива формула

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\Delta m}{m}, \quad (3.9)$$

где $\Delta\nu$ – изменение частоты кварцевого резонатора; ν – частота кварцевого резонатора; Δm – изменение массы кварцевой пластинки; m – масса кварцевой пластинки. Таким образом, для того чтобы осадить пленку заданной толщины d , производился предварительный расчет изменения частоты $\Delta\nu$ по следующей формуле:

$$\Delta\nu = \frac{\pi D^2 d \rho}{4m} \nu, \quad (3.10)$$

где D – диаметр кварцевой пластинки; ρ – плотность материала пленки.

Частота используемых кварцевых резонаторов составляла 1,5 МГц, измерялась частотомером ЧЗ-33 с точностью 1 Гц, что позволяет контролировать толщину осаждаемых пленок.

Для выяснения ситуации, не вызывает ли сублимация фталоцианина меди в вакууме лучом инфракрасного лазера химическое разложение CuPc , был исследован ИК-спектр пленок фталоцианина меди, полученных лазерным распылением в вакууме. Для получения ИК-спектра пленка CuPc толщиной 200 нм осаждалась с двух сторон на кристалл бромида калия. Чтобы увеличить отношение сигнал / шум ИК-спектрометра, для получения спектра использовались два идентичных образца, и, таким образом, суммарная толщина образца достигла 800 нм. Это позволило получить вполне удовлетворительный ИК-спектр пленки CuPc , осажденной лазерным распылением в вакууме. Колебания связей С–Н оказались очень слабыми, и никаких других полос поглощения в диапазоне волновых чисел 1700–4000 см^{-1} не обнаружено.

Фталоцианины характеризуются достаточно сильным полиморфизмом и в зависимости от условий получения могут кристаллизоваться в двух общих для всех фталоцианинов полиморфных модификациях (α - и β -формах), причем их оптические спектры заметно отличаются. Анализ ИК-спектра пленки фталоцианина меди, полученной лазерным распылением в вакууме, показывает, что при сублимации в вакууме фталоцианина меди лучом CO_2 -лазера не происходит разрушение молекул CuPc и на подложках осажается пленка α -формы CuPc .

ИК-спектроскопия как метод анализа кристаллической структуры пленок фталоцианина меди имеет следующие недостатки, затрудняющие применение этого метода:

- большая толщина пленок, необходимая для достижения приемлемой чувствительности метода;
- ограниченный выбор подложек, не имеющих полос поглощения в диапазоне волновых чисел 600–1700 см^{-1} ;
- возможность наложения полос поглощения фталоцианина меди и полимера при исследовании композитной пленки CuPc – полимер;
- отсутствие сильных полос поглощения, характерных для α - и β -формы CuPc , что затрудняет анализ ИК-спектров и требует комплексного сопоставления частот и интенсивностей многих полос поглощения.

Оптические спектры α - и β -форм фталоцианина меди в видимой области спектра заметно отличаются друг от друга, что обеспечивает очень простой метод идентификации кристаллической структуры CuPc в тонкой пленке. Большие коэффициенты мольной экстинкции полос поглощения CuPc в видимом диапазоне спектра позволяют установить кристаллическую структуру фталоцианина меди в очень тонких пленках, а отсутствие полос поглощения в видимом диапазоне спектра у многих полимеров, в том числе и у полистирола, дает возможность идентификации кристаллической структуры CuPc в композитных пленках фталоцианина меди – полимер.

На рис. 3.33 представлен оптический спектр в видимой области тонкой пленки CuPc, полученной лазерным распылением в вакууме, в сравнении с оптическими спектрами α - и β -форм CuPc. В видимой области имеют место два пика поглощения (полоса Q): более интенсивный пик при 621 нм и менее интенсивный – при 697 нм. Эти пики представляют собой расщепленную полосу Q, характерную для всех металлфталоцианинов. Сравнение трех спектров показывает, что пленки CuPc, полученные лазерным распылением в вакууме, имеют полиморфную форму α -типа.

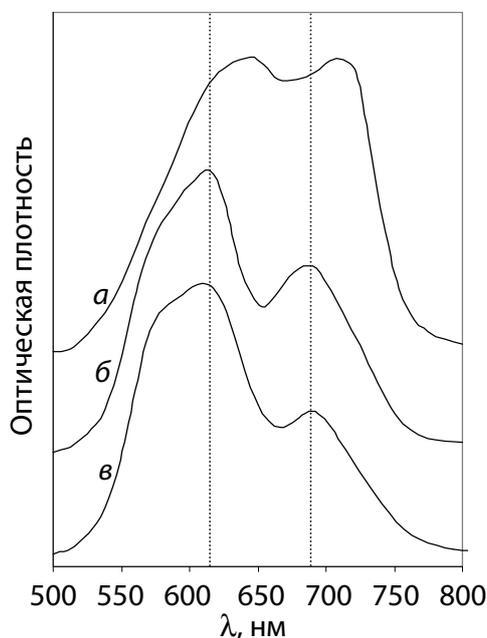


Рис. 3.33. Оптические спектры фталоцианина меди:
а – пленка, полученная лазерным распылением в вакууме;
б – α -форма; *в* – β -форма

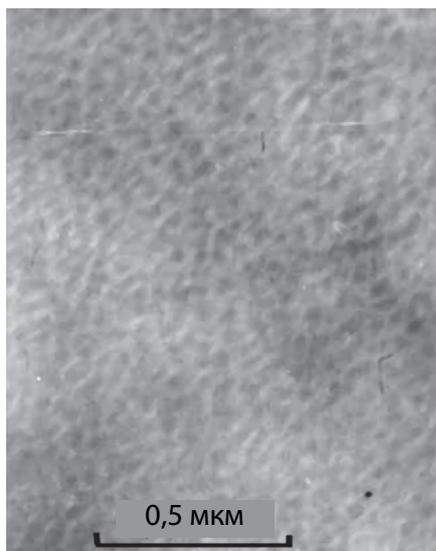


Рис. 3.34. ПЭМ-изображение поверхности тонкой пленки CuPc, полученной лазерным распылением в вакууме

Следует отметить, что пленки CuPc, полученные в аналогичных условиях (то есть при напылении на подложки, имеющие комнатную температуру) методом вакуумного термического распыления, также имеют структуру α -типа.

Для исследования надмолекулярной структуры пленок фталоцианина меди, полученных лазерным распылением в вакууме, были проведены исследования с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и АСМ. На рис. 3.34 представлено изображение поверхности пленки CuPc толщиной ~ 10 нм, полученное методом ПЭМ. На нем хорошо различима зеренная структура пленки.

Зерна имеют поперечные размеры 40–80 нм. Одновременно с исследованием поверхностной структуры пленки была получена устойчивая картина дифракции электронов в виде концентрических окружностей, доказывающая поликристалличность пленки.

Как известно [76], метод АСМ имеет ряд важных преимуществ перед ПЭМ, и поэтому основная часть исследований надмолекулярной структуры пленок выполнена именно с его использованием. В настоящее время этот метод широко применяется для исследования морфологии тонких органических пленок, и, в частности, фталоцианинов. Результаты, полученные методом АСМ для пленок толщиной ~ 10 и ~ 100 нм, осажденных на подложки из свежесколотой слюды, представлены на рис. 3.35. Видно, что при увеличении толщины пленки до 100 нм поперечный размер зерен практически не изменяется.

Таким образом, можно заключить, что результаты исследования структуры и морфологии лазерно-напыленных пленок CuPc хорошо согласуются с результатами для пленок CuPc, которые получены методом вакуумного термического напыления, и существенных отличий в структуре и морфологии пленок, получаемых этими двумя методами, не наблюдается.

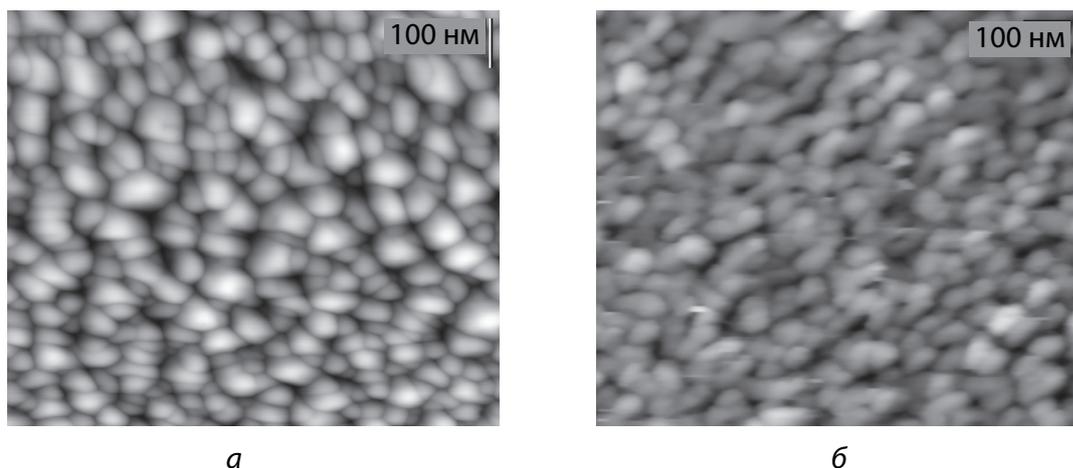


Рис. 3.35. АСМ-изображения высоты лазерно-напыленных пленок CuPc:
 а – толщиной ~10 нм; б – толщиной ~100 нм

Структура композитных пленок фталоцианин меди – полистирол, полученных методом лазерного распыления в вакууме, изучалась методами оптической спектроскопии в видимой области, дифракции электронов и атомно-силовой микроскопии [72–74].

Оптическая спектроскопия в видимой области спектра использовалась для анализа кристаллического состояния фталоцианина меди в композитной пленке. В результате было обнаружено, что оптический спектр композитных пленок в видимой области повторяет спектр пленки CuPc, полученной лазерным распылением в вакууме, и, как это следует из рис. 3.33, соответствует кристаллической α -форме фталоцианина меди. Не было найдено различий, кроме различий в интенсивности поглощения, в спектрах композитных пленок фталоцианин меди – полистирол, полученных из мишеней, содержащих разные количества CuPc (2, 5, 10, 20, 40 и 60 мас. %). По значениям оптической плотности композитной пленки в пике поглощения были приближенно оценены массовые доли фталоцианина меди в композитных пленках, полученных из мишеней с различным содержанием фталоцианина меди. На рис. 3.36 представлена полученная зависимость массовой доли фталоцианина меди в композитной пленке от массовой доли фталоцианина меди в распыляемой мишени.

Эта зависимость показывает, что при лазерном распылении составной мишени фталоцианин меди – полистирол получаемая пленка обогащается фталоцианином меди, что особенно сильно проявляется при уменьшении содержания CuPc в мишени.

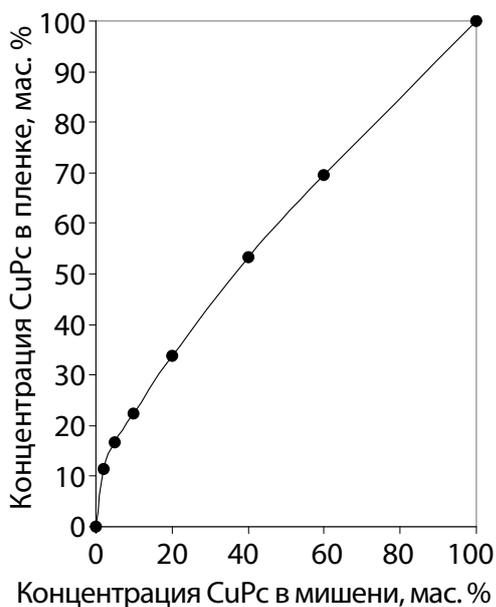


Рис. 3.36. Связь между массовой долей фталоцианина меди в распыляемой мишени и в получаемой композитной пленке фталоцианин меди – полистирол

Кристалличность полученных пленок была подтверждена наблюдением дифракции электронов. Картина дифракции электронов в композитной пленке, полученной из мишени, содержащей 20 мас. % CuPc, представлена на рис. 3.37. Она имеет вид концентрических окружностей и идентична картине дифракции электронов в лазерно-напыленных пленках CuPc. Это позволяет сделать вывод, что фталоцианин меди присутствует в композитной пленке в виде поликристаллической фракции без какой-либо преимущественной ориентации кристаллитов.

Таким образом, композитные пленки на основе фталоцианина меди и полистирола представляют собой, по крайней мере, двухфазную систему, причем одна из этих фаз аморфна, а другая представляет собой α -фазу фталоцианина меди.

Вполне возможно, что аморфная фаза – это изотропная смесь полистирола и CuPc. Однако крайне слабая растворимость фталоцианинов в большинстве органических растворителей ставит под сомнение возможность образования стабильного раствора CuPc в полистироле. Даже если такой раствор образуется в неравновесном процессе осаждения, то последующая термообработка пленок, в том числе в процессе электрофизических измерений, должна приводить к перекристаллизации фталоцианина меди. Поэтому более правдоподобно, что аморфная фаза композитных пленок представлена лазерно-напыленным полистиролом.

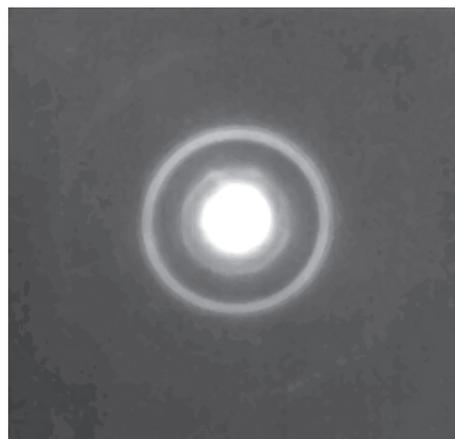


Рис. 3.37. Картина дифракции электронов на композитной пленке, полученной из мишени состава 20 мас. % CuPc – полистирол

Наиболее интересными физическими свойствами должны обладать составы, содержащие около 20% электропроводящей фазы, которой является фталоцианин меди. В этом случае полистирол представляет собой аморфную матрицу, в которой распределена поликристаллическая фаза CuPc. Размер, форма и распределение кристаллитов фталоцианина меди в полимерной матрице определяются концентрацией CuPc, условиями получения композитной пленки, а также ее последующей обработкой.

Надмолекулярная структура композитных пленок была исследована методом АСМ. На рис. 3.38 представлено АСМ-изображение композитной пленки толщиной 10 нм на слюде, полученной лазерным распылением в вакууме из мишени состава 20 мас. % CuPc – полистирол. Анализ изображения показывает, что пленка имеет зернистую структуру с характерным поперечным размером зерна 60–100 нм. Перепад высот на поверхности пленки достигает значений 10 нм, то есть по порядку величины он сравним с толщиной пленки. Наличие зернистой структуры свидетельствует о процессах самоорганизации, протекающих при осаждении пленки. Так как в лазерно-напыленных пленках полистирола самоорганизация отсутствует, то можно предположить, что в композитных пленках самоорганизация обусловлена присутствием фталоцианина меди.

Увеличение толщины пленки от 10 до 100 нм существенным образом не сказывается на характере поверхности пленки. АСМ-изображения композитной пленки толщиной 100 нм на слюдяной подложке, полученной методом лазерного распыления в вакууме из мишени состава 20 мас. % CuPc – полистирол, показаны на

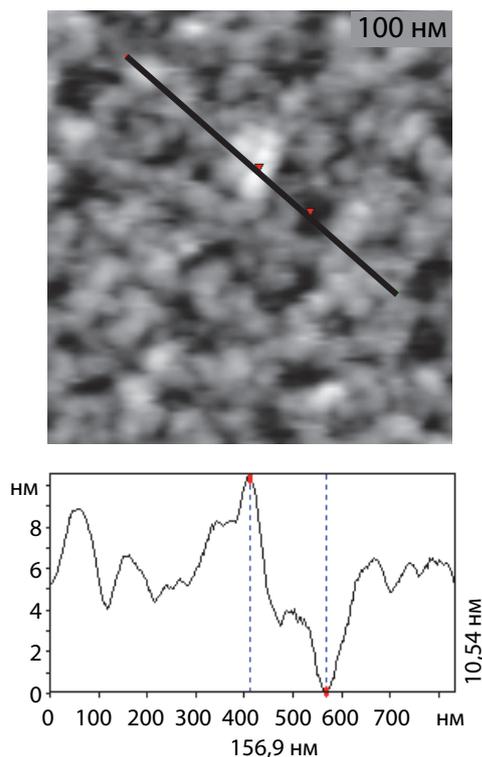


Рис. 3.38. АСМ-изображение высоты композитной пленки толщиной ~10 нм, полученной методом лазерного распыления в вакууме из мишени состава 20 мас. % CuPc – полистирол (внизу приведен профиль поверхности)

рис. 3.39. Зеренная структура не видна на изображении, полученном в режиме отображения силы трения. Это указывает на отсутствие на поверхности участков, различие коэффициентов трения которых может быть зарегистрировано этим методом.

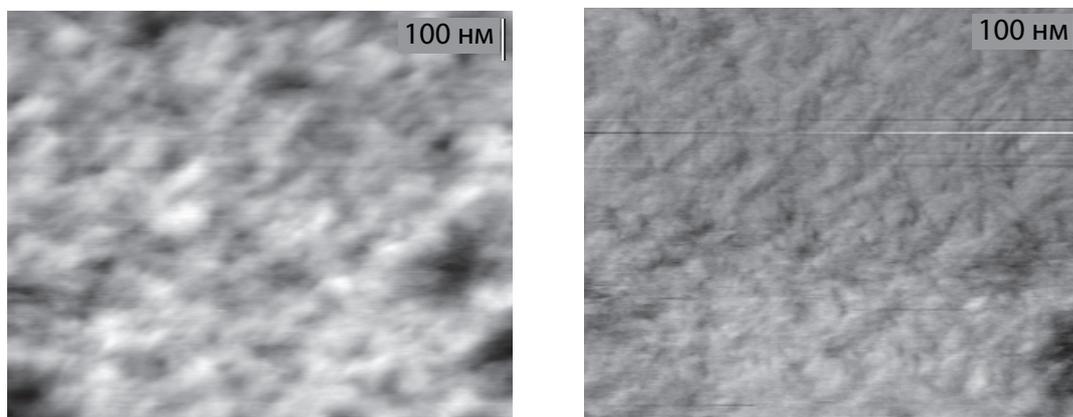


Рис. 3.39. АСМ-изображения высоты (слева) и силы трения (справа) композитной пленки толщиной 100 нм, полученной методом лазерного распыления в вакууме из мишени состава 20 мас. % CuPc – полистирол

На основании полученных результатов можно заключить, что композитные пленки фталоцианин меди – полистирол представляют собой микрокристаллы α -формы CuPc, распределенные в аморфной полистирольной матрице. Пленки обладают зеренной структурой и характеризуются отсутствием неоднородностей, заметных для метода АСМ в режиме сил трения.

Термообработка как полимерных пленок, так и пленок фталоцианинов оказывает значительное влияние на состав и структуру и может приводить к изменению их электрических и газочувствительных свойств. Наиболее существенными факторами, влияющими на характер изменения свойств пленок в процессе термообработки, являются температура и продолжительность процесса, газовая среда, а также подложка, на которую была осаждена пленка. Влияние термообработки на структуру композитных пленок было исследовано с учетом наиболее важных факторов – температуры и газовой среды.

Термообработка лазерно-напыленных пленок на основе фталоцианина меди толщиной ~ 50 нм на подложках из слюды и стекла проводилась на воздухе при температурах 100, 150, 200, 250, 300 и 350°C. Кристаллическая структура фталоцианина в

пленке контролировалась методом оптической спектроскопии в видимой области спектра. Анализ этих результатов показывает, что термообработка пленок при всех указанных температурах не приводит к фазовому переходу фталоцианина меди из α - в β -форму.

Однако следует отметить, что термообработка пленок CuPc при 350°C вызвала их обесцвечивание, что можно объяснить испарением образца. Тот факт, что композитная пленка выдержала такую же термообработку, практически не изменив своей окраски, раскрывает одно из преимуществ, которые дает диспергирование фталоцианинов в полимеры. Полимерная матрица препятствует испарению CuPc, что обеспечивает более высокую стабильность параметров композитных пленок по сравнению с пленками чистых фталоцианинов при высоких рабочих температурах. Еще одним результатом термообработки пленок на основе фталоцианина меди является сдвиг максимумов поглощения в сторону больших длин волн. Этот сдвиг происходит только при температурах термообработки 200°C и выше, причем при температуре термообработки CuPc 300°C и композита 350°C второй максимум возвращается на прежнее место.

Обнаруженное отсутствие фазового перехода в лазерно-напыленных пленках на основе CuPc при термообработке при температурах 300 и 350°C можно объяснить стабильным состоянием α -фазы CuPc при данной толщине пленок, а наблюдаемые сдвиги максимумов оптического поглощения при термообработке пленок – частичным переходом α -фазы CuPc в β -фазу.

Проводилось АСМ-исследование изменений надмолекулярной структуры пленок на основе фталоцианина меди толщиной ~10 и ~100 нм на подложках из слюды при их термообработке на воздухе при температурах 100, 150, 200, 250°C и в вакууме 10^{-2} Па при температуре 200°C (см. рис. 3.40).

Оказалось, что пленки CuPc при всех температурах термообработки сохраняют свою зеренную структуру, причем в пленках толщиной 10 нм средний поперечный размер зерна постепенно увеличивается и достигает при температуре 250°C величины 60–100 нм, тогда как термообработка на воздухе пленок фталоцианина меди толщиной ~100 нм при температуре 200°C и выше приводит к более сильным изменениям размеров зерен. При термообра-

ботке пленок CuPc в вакууме средний размер зерна изменялся незначительно. На рис. 3.40 представлено АСМ-изображение поверхности пленок CuPc толщиной ~ 100 нм, полученных методом лазерного распыления в вакууме и термообработанных при 200°C в воздухе и в вакууме. Поперечный размер зерен пленки, термообработанной в воздухе, составляет 100–150 нм, а термообработанной в вакууме – 40–50 нм.

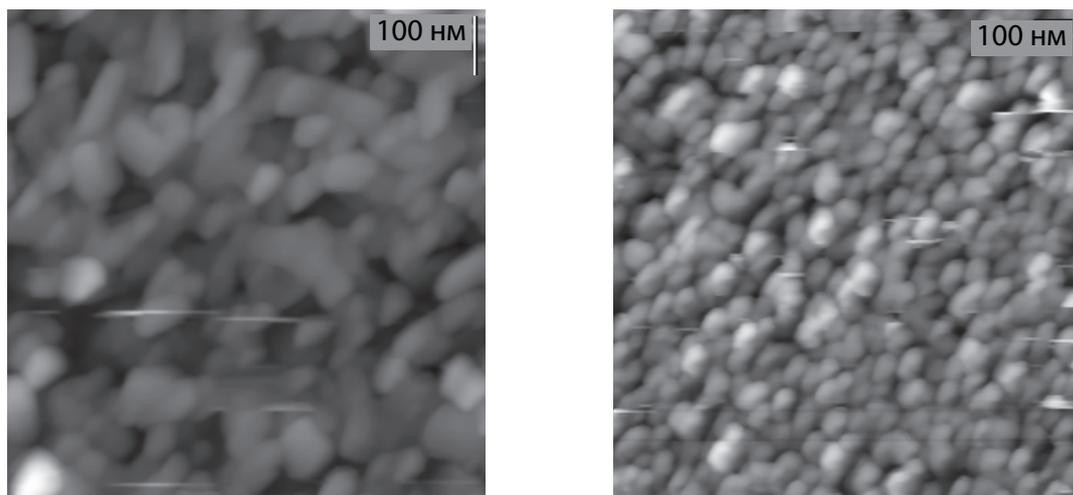


Рис. 3.40. АСМ-изображения высоты лазерно-напыленных пленок CuPc толщиной ~ 100 нм, термообработанных на воздухе (слева) и в вакууме (справа) при 200°C в течение 1 ч

Результаты исследования термоиндуцированных изменений надмолекулярной структуры лазерно-напыленных пленок CuPc показывают, что термообработка пленок CuPc на воздухе при температуре $200\text{--}230^\circ\text{C}$ приводит к увеличению среднего размера зерна. Так, например, для пленки CuPc толщиной 100 нм, полученной при скорости осаждения 1,5 нм/с, средний размер зерна увеличился с 56,3 до 72,5 нм.

АСМ-исследование влияния термообработки на надмолекулярную структуру композитных пленок толщиной 10 нм, полученных из мишени, содержащей 20 мас. % CuPc, показало, что пленки сохраняют зеренную морфологию поверхности при температурах термообработки 100, 150 и 200°C . При этом средний размер зерна увеличивается, а при температуре 250°C происходит перекристаллизация пленки с образованием игольчатых кристаллов. В пленках CuPc толщиной 10 и 100 нм подобная перекристаллиза-

ция не происходила. На рис. 3.41 представлено АСМ-изображение композитной пленки после термообработки при 250°C.

Образовавшиеся игольчатые кристаллы имеют длину 250–300 нм и ширину 50–70 нм. Перекристаллизация композитной пленки в процессе термообработки при 250°C была подтверждена также методом ПЭМ (рис. 3.42). Полученные значения размеров кристаллитов хорошо согласуются с результатом АСМ-микроскопии. Похожие результаты дало АСМ-исследование влияния термообработки на надмолекулярную структуру композитных пленок толщиной 100 нм, полученных из мишени, содержащей 20 мас. % CuPc.

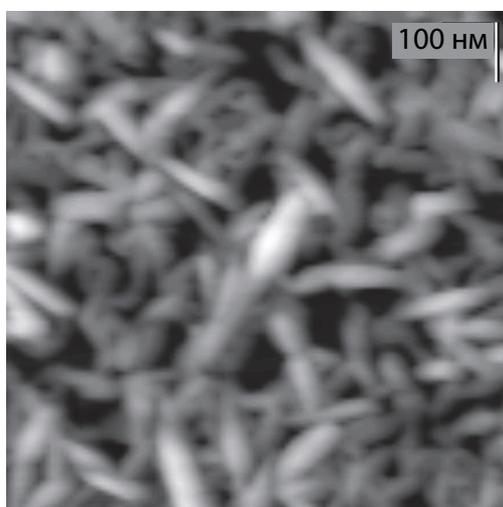


Рис. 3.41. АСМ-изображение высоты композитной пленки толщиной ~10 нм, полученной лазерным распылением в вакууме из мишени состава 20 мас. % CuPc и термообработанной при 250°C на воздухе в течение 1 ч

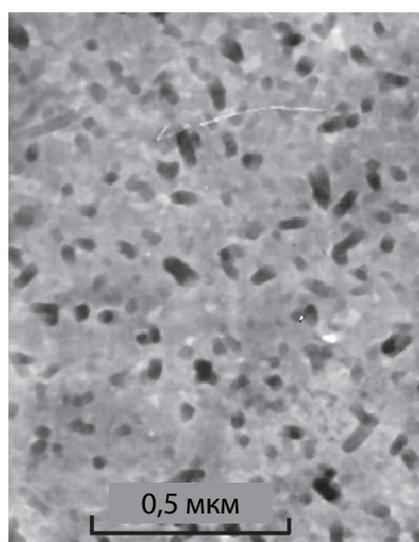


Рис. 3.42. ПЭМ-изображение композитной пленки, полученной из мишени состава 40 мас. % CuPc – полистирол и термообработанной при 200°C на воздухе в течение 1 ч

Однако перекристаллизация этих пленок с образованием игольчатых кристаллов происходила при температуре 200 и 250°C. На рис. 3.43 показаны АСМ-изображения композитной пленки толщиной 100 нм, полученной из мишени состава 20 мас. % CuPc – полистирол и термообработанной при 200°C. Контраст на изображении в режиме сил трения обусловлен только рельефом и не свидетельствует о наличии участков с разными коэффициентами трения.

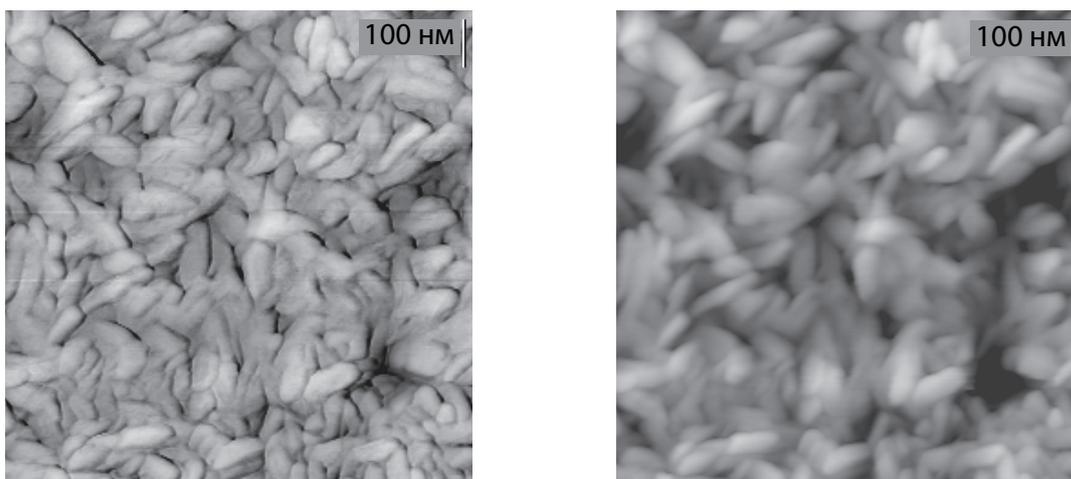


Рис. 3.43. АСМ-изображение высоты (слева) и силы трения (справа) композитной пленки толщиной ~100 нм, полученной из мишени состава 20 мас. % CuPc – полистирол и термообработанной на воздухе при 200°С в течение 1 ч

Термообработка таких же пленок в вакууме при 200°С приводит к образованию выраженной зеренной структуры. На рис. 3.44 представлены АСМ-изображения поверхности композитной пленки толщиной 100 нм, полученной из мишени состава 20 мас. % CuPc – полистирол и термообработанной при 200°С в вакууме. Как видно, зерна представляют собой слегка вытянутые кристаллиты с поперечными размерами 50–70 нм. Изображение в режиме силы трения свидетельствует об отсутствии значительных колебаний коэффициента трения.

Перейдем теперь к рассмотрению электрофизических свойств композитных пленок [65]. Пленки CuPc и CuPc – PS толщиной 100 нм были получены методом лазерного распыления в вакууме 10^{-2} Па таблеток, спрессованных из смесей порошков CuPc и PS, содержащих 0, 2, 5, 10, 20, 40, 60 и 100 мас. % CuPc, с последующим осаждением газообразных продуктов распыления на подложки из поликора, снабженные встречно-штыревой системой электродов, находящиеся при комнатной температуре. Как было отмечено ранее, спектры поглощения полученных пленок в видимой и ультрафиолетовой области спектра показали отсутствие смещения пиков поглощения при диспергировании CuPc в матрицу полистирола, следовательно, радиусы локализации электронов в собственных состояниях фталоцианина меди не изменяются при его диспергировании в полистирол.

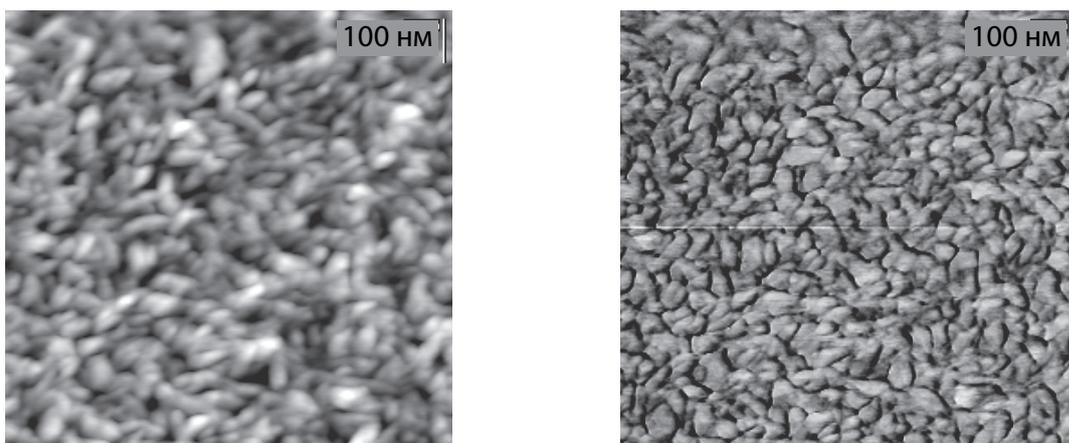


Рис. 3.44. АСМ-изображения высоты (слева) и силы трения (справа) композитной пленки толщиной ~100 нм, полученной из мишени состава 20 мас. % CuPc – полистирол и термообработанной в вакууме при 200°C в течение 1 ч

На рис. 3.45 представлена зависимость проводимости полученных пленок при комнатной температуре от их состава.

Как мы наблюдаем, по мере уменьшения концентрации CuPc проводимость монотонно убывает вплоть до концентрации 10 мас. % в распыляемой мишени, что (см. рис. 3.36) соответствует концентрации около 23% в пленке. Дальнейшее уменьшение концентрации CuPc приводит к резкому падению проводимости, а это, в свою очередь, связано с разрывом бесконечного кластера наночастиц фталоцианина меди в композите, в результате чего проводимость пленки становится обусловленной высокоомным полистиролом.

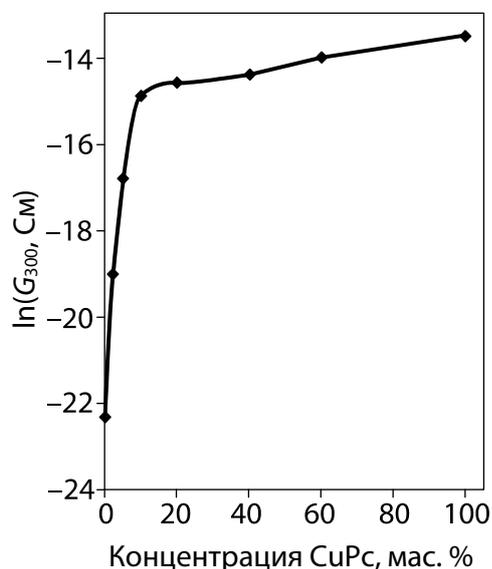


Рис. 3.45. Зависимость проводимости пленок CuPc – PS от содержания в них фталоцианина меди

На рис. 3.46 приведена экспериментальная зависимость туннельного множителя (предэкспоненциального множителя в температурной зависимости проводимости) от энергии активации проводимости в пленках 20% CuPc – PS и результаты расчета по двухуровневой модели прыжковой проводимости. Кроме того, на рис. 3.47 приведены как экс-

периментальная, так и теоретическая зависимость энергии активации проводимости пленок 20% CuPc – PS от относительной концентрации адсорбированного кислорода. Представленные на этих рисунках результаты можно объяснить и описать как качественно, так и количественно при помощи модели двухуровневого прыжкового электропереноса.

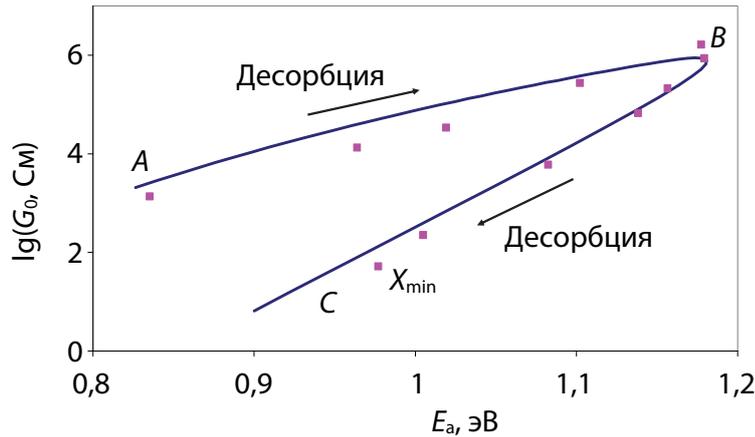


Рис. 3.46. Связь энергии активации проводимости с предэкспоненциальным множителем в пленках 20% композита CuPc – PS: точки – эксперимент; сплошная линия – расчеты по формулам (3.1)–(3.8)

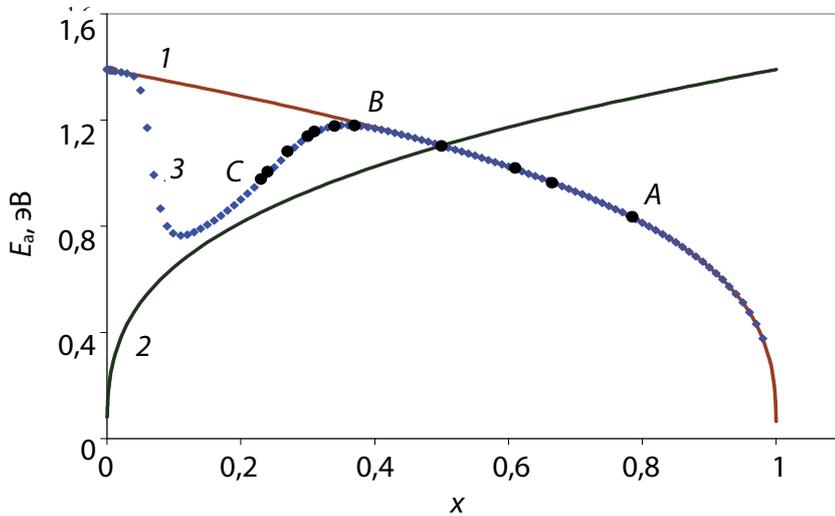


Рис. 3.47. Зависимость энергии активации проводимости пленки CuPc – PS от относительной концентрации адсорбированного кислорода:
 1 – с учетом только собственных состояний;
 2 – с учетом только примесных состояний;
 3 – по двухуровневой модели прыжковой проводимости;
 точки – экспериментальные данные

При высоких начальных концентрациях адсорбированного кислорода (точка *A* на рис. 3.46, 3.47) проводимость и ее энергия активации обусловлены переносом электронов по собственным состояниям. По мере десорбции кислорода в пленках 20% CuPc – PS уменьшается количество примесных состояний и, соответственно, увеличивается количество собственных состояний, что приводит к росту энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя (интервал *A–B* на рис. 3.46, 3.47). При концентрации кислорода, соответствующей точке *B* на рисунках, уровень Ферми перезахватывается примесными состояниями и происходит переход от собственной проводимости к проводимости по примесным состояниям, перенос электронов по которым и вносит основной вклад в проводимость при дальнейшем уменьшении концентрации адсорбированного кислорода (интервал *B–C* на рис. 3.46, 3.47). При этом дальнейшая десорбция кислорода уменьшает как энергию активации проводимости, так и величину предэкспоненциального множителя.

Наилучшее согласие результатов расчета с экспериментальными данными получено при значениях параметров электропереноса $a_1 = 145$ пм, $a_2 = 100$ пм, $n = 0,9 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$.

На рис. 3.48 приведена экспериментальная зависимость туннельного множителя (предэкспоненциального множителя в температурной зависимости проводимости) от энергии активации проводимости в пленках 10% CuPc – PS.

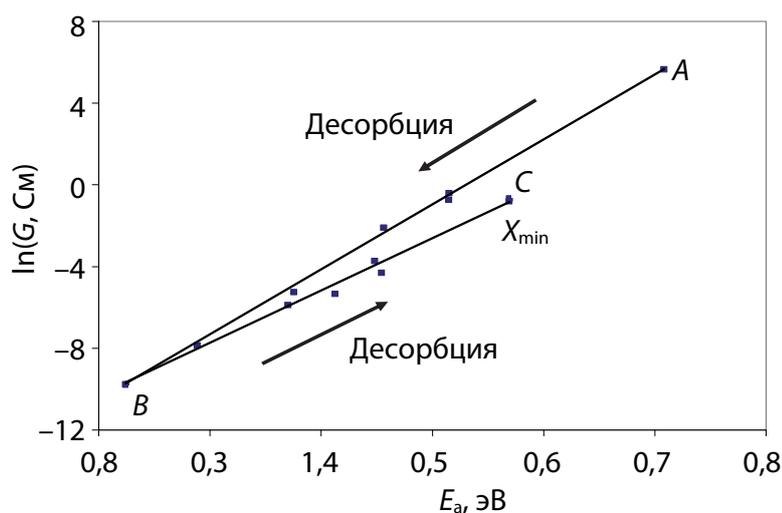


Рис. 3.48. Связь энергии активации проводимости с предэкспоненциальным множителем в пленках композита 10% CuPc – PS

Здесь наблюдается обратная картина – при начальных концентрациях адсорбированного кислорода (участок *AB* на графике) происходит уменьшение как энергии активации проводимости, так и туннельного множителя, что соответствует переносу заряда по примесным состояниям. Дальнейшее же уменьшение концентрации адсорбированного кислорода приводит к переносу заряда по собственным состояниям (участок *BC* на графике).

Таким образом, проводимость композитных пленок фталоцианин меди – полистирол может обеспечиваться либо собственными электронными состояниями, либо примесными состояниями адсорбированного кислорода. Это зависит как от состава пленки, так и от концентрации адсорбированного кислорода.

4

СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ПЛЕНОК ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Как было показано в предыдущем разделе, экспериментальное исследование органических полупроводников методом циклической термодесорбции в сочетании с теоретическим анализом на основе двухуровневой модели прыжковой проводимости позволяет идентифицировать прыжковый механизм проводимости и определить такие параметры прыжкового электропереноса, как радиусы локализации электронов в собственных и примесных состояниях и концентрацию центров локализации. При этом, однако, остается невыясненным вопрос об определении знака заряда основных носителей в органических полупроводниках. Традиционные методы, основанные на эффектах Холла и Зеебека, оказываются либо неприменимыми, либо трудно реализуемыми в таких материалах. Кроме того, методы интерпретации этих эффектов для материалов с прыжковой проводимостью к настоящему времени не разработаны. Наиболее предпочтительным представляется метод туннельной спектроскопии, причем в локальном варианте, то есть с использованием сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [76]. Однако при проведении таких исследований выяснилось, что сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) пленок органических полупроводников сопровождается рядом любопытных и полезных явлений [69, 77–81], которые вкратце и будут рассмотрены в данном разделе.

4.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАКА ЗАРЯДА НОСИТЕЛЕЙ МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Начнем с рассмотрения метода сканирующей туннельной спектроскопии (СТС). Суть его заключается в измерении функции $dI_{tun}/dU_{tun}(U_{tun})$, то есть производной вольт-амперной характери-

ки туннельного зазора, которая отражает локальную плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми. Обладая рекордным латеральным разрешением в несколько ангстрем, СТС позволяет получать информацию об электронной структуре отдельного нанобъекта.

Возможны две схемы реализации метода. Первый подход предполагает запись вольт-амперных характеристик (ВАХ) и затем программное дифференцирование полученных кривых, второй – непосредственную запись дифференцированной кривой, или так называемое аппаратное дифференцирование ВАХ. Он позволяет примерно на порядок поднять чувствительность метода: от 1–2 нА/В до 0,1 нА/В, но при этом, помимо программы записи, ВАХ требует использования режима синхронного детектирования, при котором сигнал dI_{tun} / dU_{tun} снимается на частоте модуляции туннельного промежутка малым синусоидальным напряжением. В обоих случаях игла фиксируется над выбранным объектом, управление положением иглы выключается и происходит снятие спектральной кривой за время 0,1–1,0 с.

Для реализации и тестирования любого метода анализа требуется хорошо изученная модельная система, которую можно использовать в качестве теста. Если для туннельной микроскопии такой тестовой системой являются плотноупакованные грани металлов Cu, Au и Ag с атомной гофрировкой поверхности 0,1–0,2 А и межатомными расстояниями 2,56–2,89 А, то для СТС таким тестом выступают пики поверхностных состояний на тех же гранях Cu(111), Au(111) и Ag(111). Указанные поверхностные состояния, возникающие ввиду нарушения симметрии кристалла на поверхности, лежат ниже уровня Ферми в запрещенной зоне, что позволяет проводить их наблюдение без «подмешивания» объемных электронных состояний. В настоящее время спектральные распределения таких состояний хорошо изучены и поняты. Отметим, что характерные интенсивности пиков поверхностных состояний для указанных металлов лежат в области 1–2 нА/В в диапазоне энергий 60–400 мэВ ниже уровня Ферми.

С помощью СТМ можно снимать ВАХ туннельного контакта в различных точках поверхности, что позволяет судить о локальной проводимости образца и изучать особенности локальной плотности состояний в энергетическом спектре электронов.

Характер туннельной ВАХ существенно зависит от энергетического спектра электронов в образце. В туннельном токе участ-

вуют, в основном, электроны с энергиями вблизи уровня Ферми. При прямом смещении электроны туннелируют из заполненных состояний зоны проводимости зонда на свободные состояния зоны проводимости образца. При обратном смещении электроны туннелируют из образца в зонд. Величина туннельного тока определяется напряжением смещения, коэффициентом прозрачности барьера и плотностью состояний вблизи уровня Ферми.

Наличие запрещенной зоны и примесных уровней в спектре полупроводниковых материалов делает ВАХ туннельного контакта металл – полупроводник сильно нелинейной. Существенный вклад в туннельный ток вносят также поверхностные состояния и уровни энергии, связанные с адсорбированными на поверхности чужеродными атомами. Кроме того, тепловые возбуждения приводят к значительному уширению дискретных уровней энергии, соответствующих локализованным состояниям, а также сильно размывают положение краев зоны проводимости и валентной зоны.

Туннельные спектры позволяют определить положения краев зоны проводимости и валентной зоны относительно уровня Ферми, а также идентифицировать спектральные пики, связанные с примесными состояниями внутри запрещенной зоны полупроводников.

Методика локальной сканирующей туннельной спектроскопии базируется на использовании сканирующего туннельного микроскопа. В настоящей работе использовался СТМ («Explorer™», TopoMetrix Co., USA). СТС-измерения, выполненные нами в лаборатории физики твердого тела в Потсдамском университете, осуществлены с использованием механически заточенных игл из платино-иридиевой проволоки диаметром 0,2 мкм. Локальные туннельные вольт-амперные характеристики $I = f(U_{tun})$ регистрировались при $T = 293$ К.

Для регистрации ВАХ туннельного контакта в СТМ применялась следующая методика (см. рис. 4.1).

На предварительно полученном СТМ-изображении поверхности образца выбирается область, в которой предполагается провести измерения. Зонд СТМ подводится сканером в соответствующую точку поверхности.

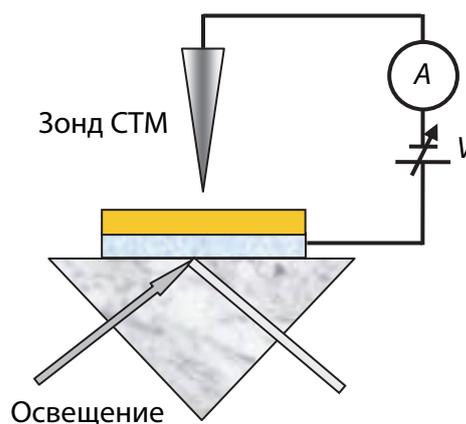


Рис. 4.1. Схема установки для измерения ВАХ

Для получения ВАХ контакта обратная связь на время отключается и к туннельному промежутку прикладывается напряжение. При этом с изменением напряжения регистрируется ток, который протекает через туннельный контакт. В каждой точке производится снятие нескольких ВАХ. Итоговая вольт-амперная характеристика получается путем усреднения набора ВАХ, снятых в одной точке. Усреднение позволяет существенно минимизировать влияние шумов туннельного промежутка. Аналогично проводились измерения ВАХ при освещении лазерами.

Сканирующий туннельный микроскоп позволяет получать ВАХ туннельного контакта зонд – поверхность в любой точке поверхности и исследовать локальные электрические свойства образца. Для характерных напряжений на туннельном контакте порядка 0,1–1,0 В и туннельных токов на уровне 0,1–1 нА сопротивление туннельного контакта R_{tun} по порядку величин составляет $10^8 \div 10^{10}$ Ом. Как правило, сопротивление исследуемых в СТМ образцов R_s существенно меньше R_{tun} и характер ВАХ определяется, в основном, свойствами небольшой области образца вблизи туннельного контакта (рис. 4.2).

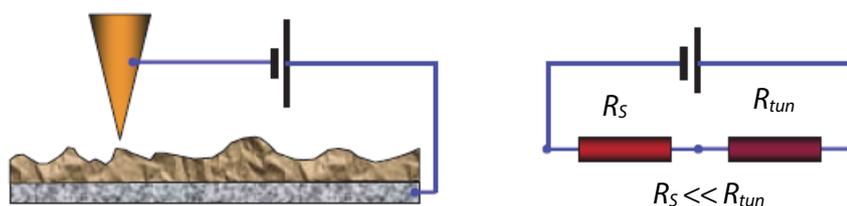


Рис. 4.2. Эквивалентная схема туннельного контакта по постоянному току

На рис. 4.3 приведены темновые локальные туннельные ВАХ для однокомпонентных пленок CuPc и PTCDI. Туннельные спектры позволяют определить положения краев зоны проводимости и валентной зоны относительно уровня Ферми, а, следовательно, тип проводимости материала. Наличие запрещенной зоны и примесных уровней в спектре полупроводниковых материалов делает ВАХ туннельного контакта металл – полупроводник сильно нелинейной. Асимметричный характер ВАХ для CuPc и PTCDI позволяет определить, что CuPc – полупроводник p -типа с шириной запрещенной зоны 1,8 эВ, а PTCDI – полупроводник n -типа с шириной запрещенной зоны 2,7 эВ, что согласуется с литературными данными.

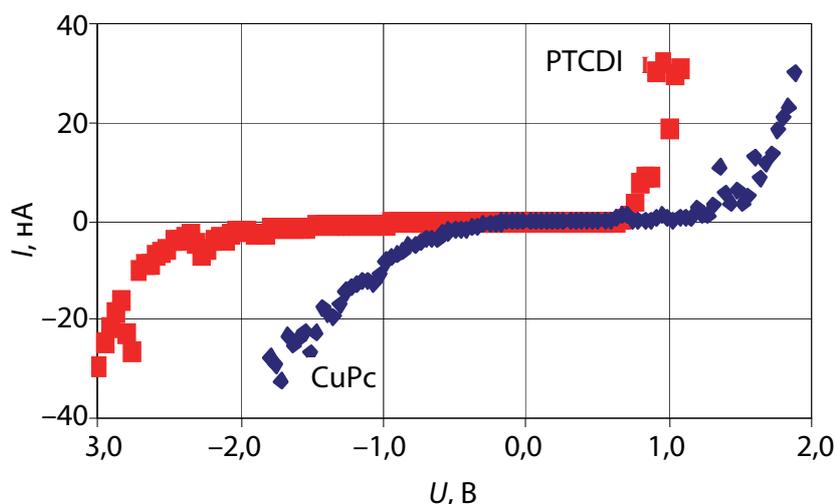


Рис. 4.3. Локальные темновые вольт-амперные характеристики пленок CuPc (*p*-тип проводимости) и PTCDI (*n*-тип проводимости)

На рис. 4.4 приведена зонная схема исследуемых материалов *p*-полупроводника CuPc и *n*-полупроводника PTCDI.

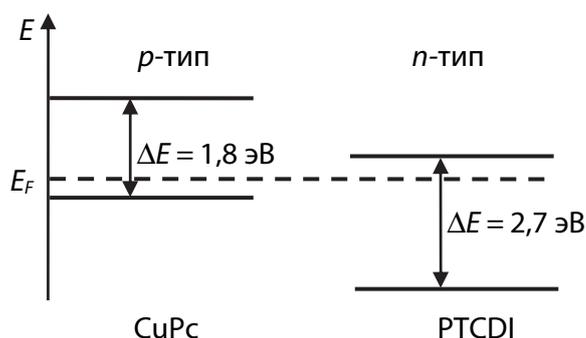


Рис. 4.4. Энергетическая зонная схема CuPc (*p*-тип проводимости) и PTCDI (*n*-тип проводимости)

У примесного полупроводника энергия Ферми смещена к границе той зоны, в которой находятся основные носители заряда. У полупроводника *n*-типа (PTCDI) с донорной проводимостью уровень Ферми расположен вблизи дна зоны проводимости, у полупроводников *p*-типа (CuPc) с акцепторной проводимостью – вблизи верхней границы валентной зоны.

На рис. 4.5 приведены локальные туннельные ВАХ для однокомпонентных пленок МЕН – PPV без внешнего излучения, которые имеют асимметричный вид.

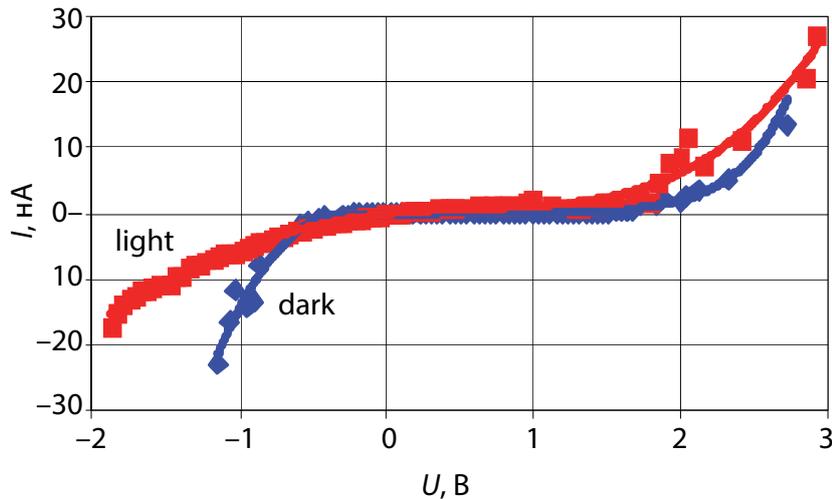


Рис. 4.5. Темновые (dark) и световые (light) локальные туннельные ВАХ для пленки МЕН – РРВ

Эта асимметрия позволяет сделать вывод, что в пленках МЕН – РРВ реализуется *p*-тип проводимости. На рис. 4.6 по усредненной ВАХ рассчитывалась дифференциальная проводимость dI/dV . Зависимость dI/dV от напряжения смещения отражает распределение плотности электронных состояний по энергии, при этом $V = 0$ соответствует уровню Ферми (E_F), отрицательные смещения – заполненным состояниям ($E < E_F$), положительные – свободным ($E > E_F$). На характеристиках (рис. 4.6) отчетливо наблюдаются край заполненных состояний и край свободных состояний (валентной зоны и зоны проводимости), которые на рисунке аппроксимированы линиями. Отсечки на оси напряжений позволяют определить ширину запрещенной зоны E_g для пленок МЕН – РРВ, которая составляет по этим данным примерно 2 эВ.

Другим методом, который может использоваться для определения знака заряда носителей в пленках органических полупроводников, является метод фотоассистированной электросиловой микроскопии (ЭСМ) Кельвина.

Фотоассистированная ЭСМ Кельвина – это метод ЭСМ Кельвина, дополненный источником внешнего оптического излучения. В сканирующем электросиловом микроскопе исследуемый образец и зазор между кончиком проводящего зонда и поверхностью освещаются полупроводниковым лазером.

Сканирование образца на электросиловом микроскопе происходит примерно в течение 2–3 мин, поэтому представляется воз-

возможным во время сканирования включать и выключать источник освещения образца. При этом на полученном изображении исследуемой поверхности можно наблюдать возникающие при освещении изменения. Используя такую методику измерений, можно получить ЭСМ-изображения поверхностного потенциала в условиях включения и выключения освещения гетероструктур ИТО – РТСДИ – CuPc и ИТО – CuPc – РТСДИ полупроводниковым лазером с длиной волны 520 нм. На ЭСМ-изображениях поверхностного потенциала появляются ступеньки, которые соответствуют увеличению или уменьшению поверхностного потенциала.

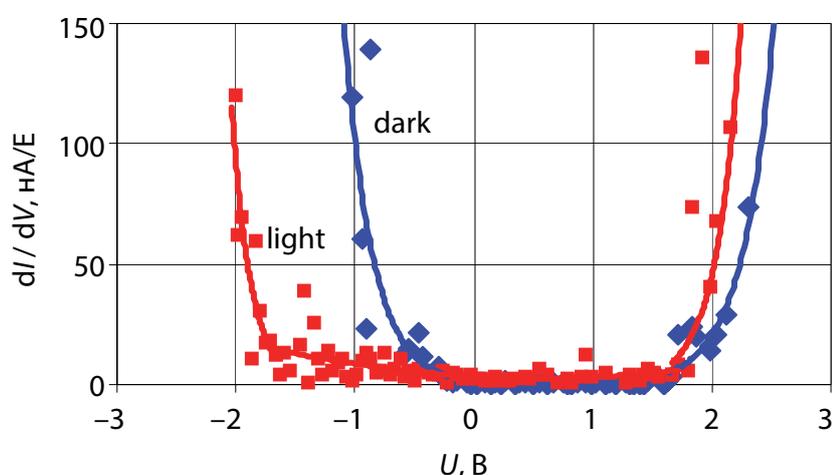


Рис. 4.6. Темновые (dark) и световые (light) зависимости дифференциальной проводимости от напряжения для пленок МЕН – РРV

На рис. 4.7 изображены профили поверхностного потенциала гетероструктур ИТО – РТСДИ – CuPc и ИТО – CuPc – РТСДИ в условиях фотовозбуждения при освещении полупроводниковым лазером с длиной волны 520 нм.

Установлено, что фотовозбуждение на длине волны 520 нм приводит к образованию выступов на изображении распределения поверхностного потенциала при включении / выключении источника освещения. Исследуя гетероструктуру ИТО – CuPc – РТСДИ, установим, что включение лазера приводит к увеличению поверхностного потенциала на величину приблизительно 40 мВ. Включение фотовозбуждения на длине волны 520 нм для гетероструктуры ИТО – РТСДИ – CuPc вызывает уменьшение поверхностного потенциала на величину приблизительно 50 мВ.

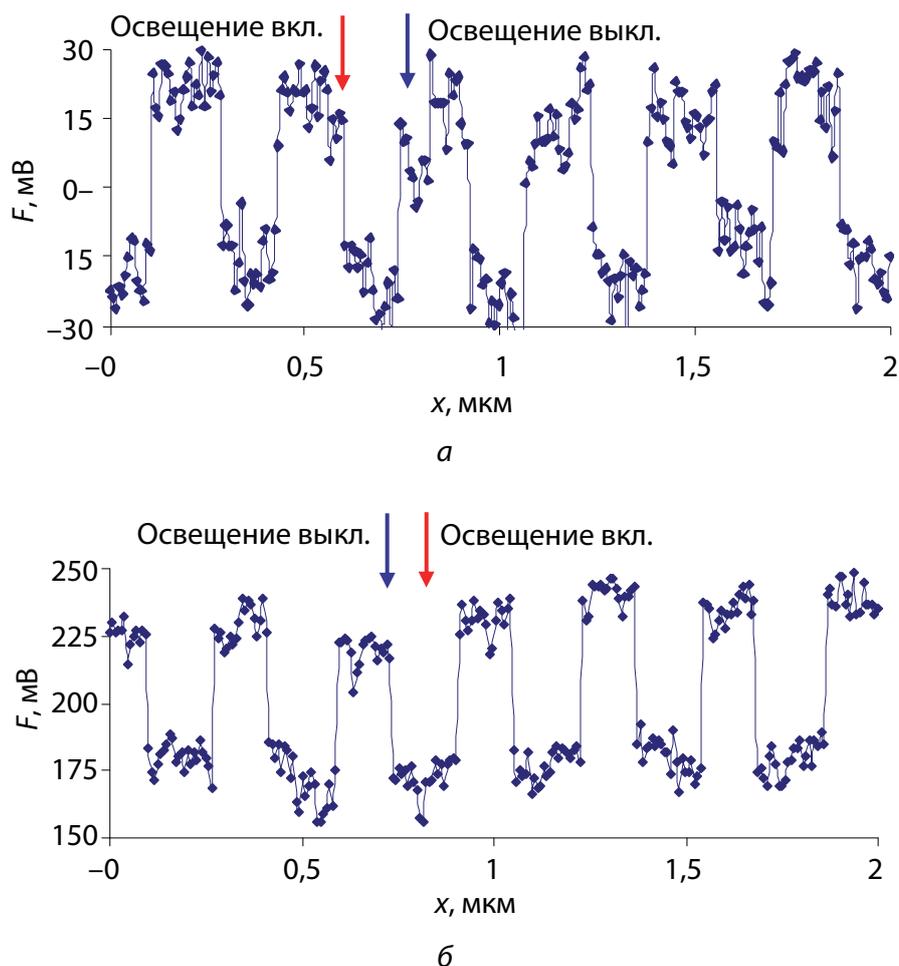


Рис. 4.7. Профили поверхностного потенциала структур при включении и выключении внешнего освещения лазером: *a* – ITO – PTCDI – CuPc; *б* – ITO – CuPc – PTCDI

Как ранее упоминалось, CuPc имеет максимум поглощения в видимой области спектра в окрестности 690 нм, а PTCDI – в видимой области спектра в окрестности 500 нм. При освещении гетероструктуры ITO – PTCDI – CuPc (см. рис. 4.7) поглощенные фотоны генерируют неравновесные электрон-дырочные пары. *p*-Область (CuPc) заполняется неосновными носителями, генерируемыми в *n*-области (слой PTCDI). В результате *n*-слой приобретает дополнительный отрицательный заряд, а *p*-слой – положительный. Снижается первоначальная контактная разность потенциалов между *p*- и *n*-слоями, и в условиях прикладываемого напряжения смещения поверхностный потенциал увеличивается. При той же полярности внешнего постоянного напряжения на поверхности CuPc потенциал уменьшается.

Следовательно, метод Кельвина по изменению поверхностного потенциала при освещении позволяет определить взаимное расположение проводящих слоев в гетероструктуре. Предварительно полученные данные СТС, туннельные ВАХ пленок CuPc и PTCDI для определения типа проводимости (*n*- или *p*-тип) согласуются с результатами измерения поверхностного потенциала гетероструктур ITO – PTCDI – CuPc и ITO – CuPc – PTCDI методом фотоассистированной электросиловой микроскопии Кельвина. Таким образом, предложенный и разработанный метод фотоассистированной ЭСМ Кельвина для гетероструктур на основе CuPc и PTCDI с различной последовательностью слоев позволяет изменять значения поверхностного потенциала в зависимости от очередности органических слоев.

На основе измерений методами сканирующей зондовой микроскопии можно получить зонную диаграмму гетероструктур, составленных на основе фталоцианина меди и диметилдимида перилентетракарбоновой кислоты (рис. 4.8).

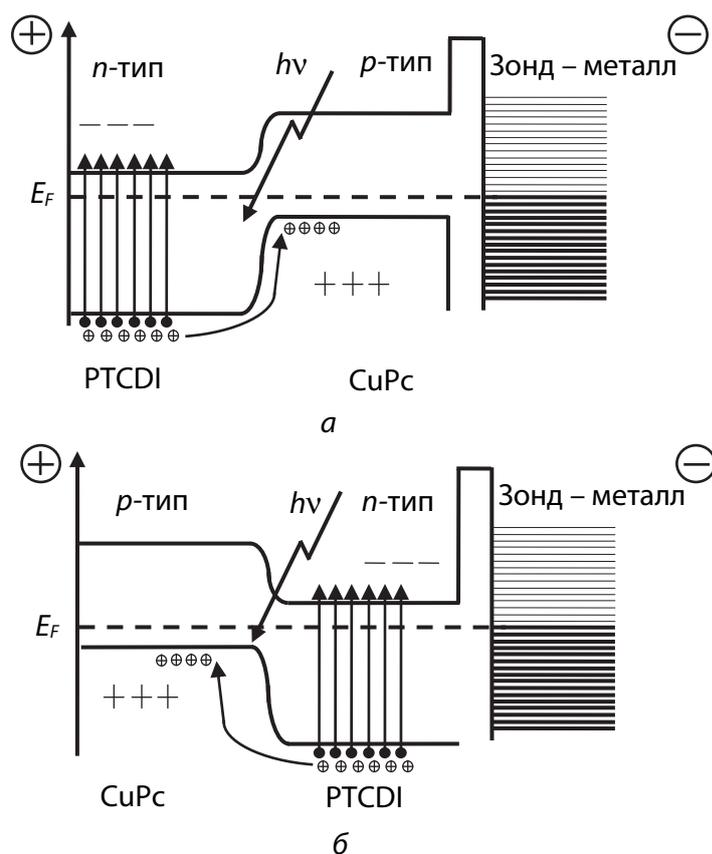


Рис. 4.8. Энергетические зонные диаграммы структур:
а – ITO – PTCDI – CuPc; б – ITO – CuPc – PTCDI

Рассмотренные методы определения знака заряда носителей в органических полупроводниках фактически на сегодняшний день считаются наиболее надежными экспериментальными методами, пригодными для этих целей, так как интерпретация традиционных для неорганических полупроводников методов не является однозначной в случае прыжкового механизма проводимости.

4.2. ОСОБЕННОСТИ СТМ ВЫСОКООМНЫХ ПЛЕНОК _____

При использовании сканирующей зондовой микроскопии для исследования пленок органических полупроводников следует также обратить внимание на две взаимосвязанные особенности, обусловленные довольно высоким электрическим сопротивлением этих пленок.

Во-первых, при исследовании пленок фталоцианина свинца (PbPc) методами сканирующей зондовой микроскопии (СТМ), сканирующей зондовой спектроскопии (СТС) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) были выявлены следующие экспериментальные факты: СТМ занижает поверхностную шероховатость пленок PbPc по сравнению с методом АСМ, и при этом шероховатость зависит от величины туннельного тока, при котором проводилось измерение; вольт-амперная характеристика туннельного зазора в случае пленок металлфталоцианинов, в частности, фталоцианина свинца и фталоцианина меди (CuPc), линеаризуется в координатах $\ln I - V^{1/2}$, что представлено на рис. 4.9; при этом наклон зависит от материала – он больше у материала с более высокой проводимостью. Рассмотрим возможную (и достаточно очевидную) причину указанных особенностей.

Экспоненциальная зависимость вероятности туннелирования от величины туннельного зазора s и туннельного напряжения V вносит основной вклад в зависимость туннельного тока I от s и V . Решение уравнения Шредингера в приближении ВКБ для туннелирования через трапециевидный барьер приводит к следующему выражению:

$$I = I_{ST} - I_{TS} = I_{0S} \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_0^s \sqrt{2mA_S \left(1 + \frac{K_{ST}x}{s} \right)} dx \right] - \\ - I_{0T} \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_0^s \sqrt{2mA_T \left(1 + \frac{K_{TS}x}{s} \right)} dx \right], \quad (4.1)$$

где I_{ST} и I_{TS} – электронные токи, текущие с образца на зонд СТМ и с зонда на образец, соответственно; I_{0S} и I_{0T} – предэкспоненциальные факторы; \hbar – постоянная Планка; m – масса электрона; A_S – работа выхода материала образца; A_T – работа выхода материала зонда; x – расстояние между кончиком зонда и поверхностью.

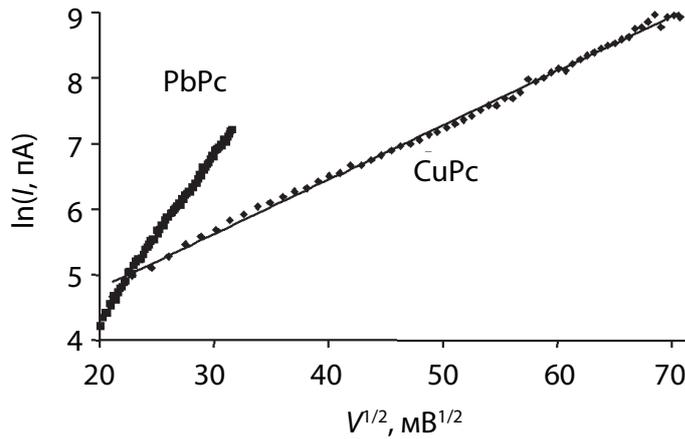


Рис. 4.9. Типичные вольт-амперные характеристики туннельного зазора (положительные ветви) для случаев пленок PbPc и CuPc, полученные при $I = 500$ нА и $V = 2$ В

Величины K_{ST} и K_{TS} задаются соотношениями

$$K_{ST} = \frac{A_T - A_S - eV}{A_S}, \quad K_{TS} = \frac{A_S - A_T + eV}{A_T}, \quad (4.2)$$

где e – заряд электрона.

Случай с $V > 0$ в уравнении (4.1) соответствует плюсу на зонде, а $V < 0$ – минусу. Интегрирование уравнения (4.1) дает следующее уравнение:

$$I = I_{0S} \exp \left\{ -\frac{4s\sqrt{2mA_S}}{3\hbar K_{ST}} \left[(1 + K_{ST})^{3/2} - 1 \right] \right\} - I_{0T} \exp \left\{ -\frac{4s\sqrt{2mA_T}}{3\hbar K_{TS}} \left[(1 + K_{TS})^{3/2} - 1 \right] \right\}. \quad (4.3)$$

Обычно нелинейное сопротивление туннельного зазора составляет единицы и десятки ГОм. Сопротивление R_S пленки фта-лоцианина может быть по величине сопоставимо с сопротивлением

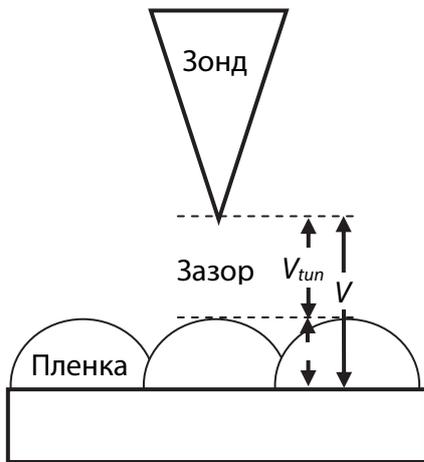


Рис. 4.10. Схема системы подложка – пленка – зазор – зонд STM

туннельного зазора в СТМ. В этом случае напряжение V , которое задает СТМ, приложено между зондом СТМ и проводящей подложкой. Оно перераспределяется между пленкой и туннельным зазором (рис. 4.10). Тогда напряжение V на туннельном зазоре в уравнении (4.2) в случае, когда сопротивление пленки может быть описано законом Ома, следует заменить на

$$V_{tun} = V - IR_S, \quad (3.14)$$

которое зависит от туннельного тока. Такая зависимость оказывает значительное влияние как на ВАХ туннельного зазора, так и на визуализацию поверхности с помощью СТМ. Данное выражение не учитывает возможное влияние области пространственного заряда. Тем не менее, очевидно, что такой учет не повлияет на качественный вклад локального сопротивления.

При учете падения напряжения на пленке уравнение (4.1) уже не может быть решено аналитически относительно туннельного тока I и должно решаться численно. Таким образом, в уравнении, описывающем туннельный ток через трапецевидный барьер, появляется локальное сопротивление пленки в точке поверхности, в которой происходит измерение. В этом случае локальное сопротивление может быть рассчитано как произведение слоевого сопротивления пленки на толщину пленки в данном месте поверхности.

Для того чтобы выяснить, какое влияние оказывает локальное сопротивление на качественное поведение ВАХ и визуализацию поверхности с помощью СТМ, были проведены численные расчеты ВАХ и профилей СТМ изображений. На рис. 4.11 представлены положительные ветви ВАХ туннельного зазора, вычисленные с использованием уравнений (4.2)–(4.4) при нескольких различных слоевых сопротивлениях R_S . Для сравнения с экспериментальными измерениями ВАХ построена в координатах натурального логарифма тока в зависимости от квадратного корня из напряжения. Как видно, принятие во внимание локального сопротивления приводит к линейаризации ВАХ в таких координатах. Это находится в качественном согласии с экспериментально наблюдаемой линей-

ризацией ВАХ, представленной на рис. 4.9. Более того, в полном соответствии с экспериментальными данными о том, что наклон ВАХ больше для более проводящей пленки PbPc, увеличение слоевого сопротивления (и соответственно локального сопротивления пленки) уменьшает наклон ВАХ.

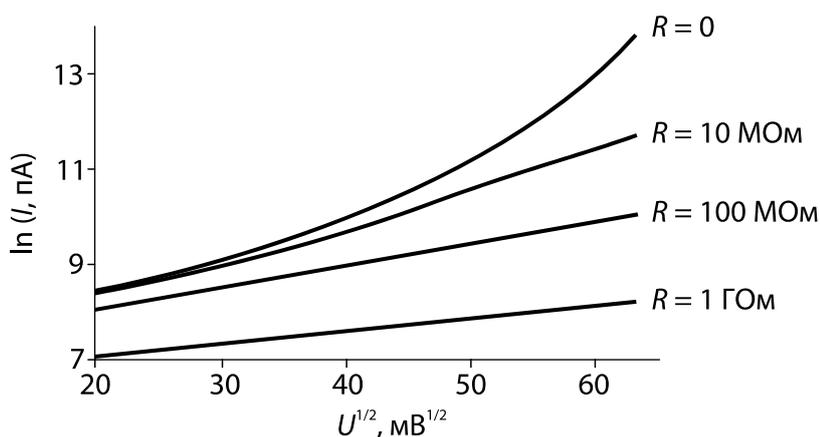


Рис. 4.11. Теоретические ВАХ туннельного зазора СТМ (положительные ветви), рассчитанные с использованием уравнения (4.2) без учета локального сопротивления (слоевое сопротивление $R = 0$) и с его учетом для различных значений слоевого сопротивления

Уравнения (4.2)–(4.4) позволяют также смоделировать СТМ-изображения поверхности пленок. В качестве двумерной модели профиля пленки был выбран набор полуокружностей радиусом 20 нм, который соответствует верхушкам кристаллитов (рис. 4.12). Вычисления производились по следующей формуле:

$$z_M = (r^2 - x^2)^{1/2}, \quad (4.5)$$

где r – радиус модельного кристаллита. Теоретические профили (то есть такие, какими их показывает СТМ) вычислялись как

$$z_T = z_M(x) + s, \quad (4.6)$$

Значение s в каждой точке вдоль оси x с шагом в 1 нм было рассчитано с использованием уравнений (4.2)–(4.4) для значений работ выхода образца и зонда $A_S = 5$ эВ и $A_T = 4$ эВ соответственно, напряжения $V = 2$ В и туннельного тока $I_{tun} = 500$ пА. При этом локальное сопротивление пленки в уравнении (4.4) вычислялось как

$$R_S = R_L z_M(x), \quad (4.7)$$

где R_L – слоевое сопротивление. Теоретические профили на рис. 4.12 были рассчитаны для значений слоевого сопротивления 1 и 10 ГОм/нм.

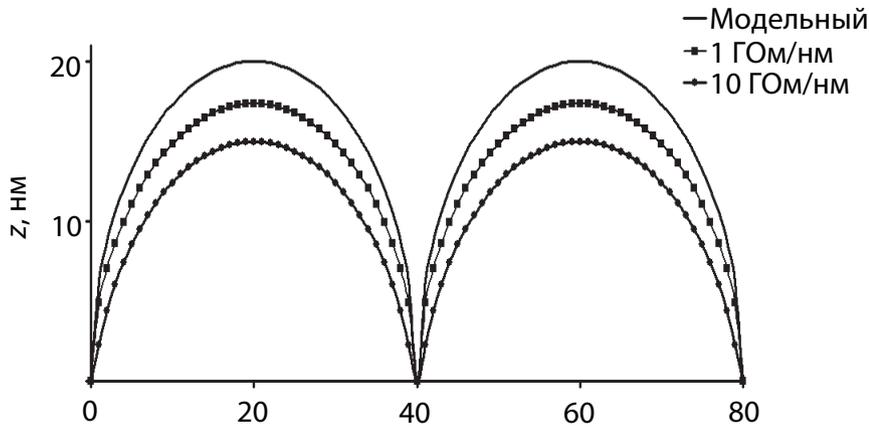


Рис. 4.12. Модельный и теоретические профили СТМ-изображений: модельный профиль представлен полуокружностями с радиусом 20 нм; теоретические профили для двух слоевых сопротивлений рассчитаны с использованием уравнений (4.2)–(4.7)

Как показывает рис. 4.12, высота полуокружностей, которые соответствуют верхушкам зерен кристаллитов в пленках, меньше, если принять во внимание сопротивление пленки. При этом, чем меньше локальное сопротивление, тем больше размах высот и тем ближе расчетный профиль к модельному. Из этих данных также следует, что возможна ситуация, при которой локальное сопротивление слишком велико и СТМ дает плоское изображение. На практике это означает, что чем меньше локальное сопротивление пленки, тем ближе СТМ-изображение к реальной топографии поверхности. Такие результаты находятся в качественном согласии с экспериментальными данными. Влиянием локального сопротивления также можно объяснить невозможность разрешить зеренную структуру пленок фталоцианина меди, который имеет на порядок более высокое удельное сопротивление чем PbPc.

Уравнения (4.2)–(4.7) также использовались с целью расчета профилей модельной пленки для различных значений туннельного тока (рис. 4.13). Было обнаружено, что размах высот на теоретически рассчитанных профилях уменьшается с увеличением туннельного тока. Это также качественно согласуется с экспериментальными наблюдениями.

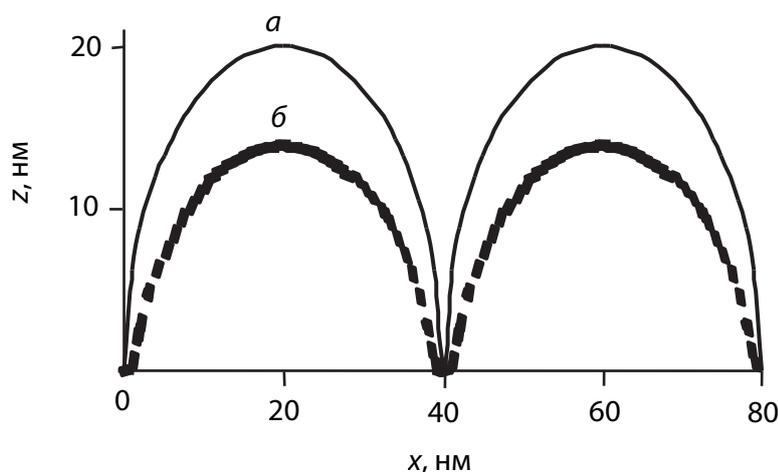


Рис. 4.13. Теоретические профили СТМ-изображений, рассчитанные для значений туннельного тока:
a – 200 пА; *б* – 500 пА

Таким образом, высокое сопротивление пленок фталоцианинов вносит искажение в отображение их поверхности с помощью СТМ, занижая реальный размах высот на поверхности. Оно также изменяет характер ВАХ туннельного зазора СТМ. Влиянием локального сопротивления на процесс туннелирования можно также объяснить невозможность разрешить зеренную морфологию пленок CuPc толщиной порядка 40–100 нм.

4.3. ФОТОАССИСТИРОВАННАЯ СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ _____

Второй особенностью сканирующей зондовой микроскопии пленок органических полупроводников, непосредственно связанной с изложенной выше, является то, что ряд органических полупроводников обнаруживают явление фотопроводимости. Следовательно, освещение пленки органического полупроводника в области собственного поглощения, влияя на проводимость пленки, может одновременно влиять и на формируемое СТМ-изображение. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Начнем с некоторых экспериментальных результатов, полученных методом фотоассистированной сканирующей туннельной микроскопии (фото-СТМ).

Фотоассистированная сканирующая туннельная микроскопия представляет собой сканирующую туннельную микроскопию в условиях внешнего освещения исследуемой поверхности и сочетает высокое пространственное разрешение сканирующей туннельной микроскопии с энергетической селективностью оптической спектроскопии, благодаря чему в перспективе может быть использована для наномасштабного фазового анализа. Однако применение фото-СТМ сопряжено с рядом трудностей, наиболее существенной из которых представляется вызываемое освещением нагревание зонда сканирующего туннельного микроскопа. Это нагревание приводит к тепловому расширению зонда, и, как следствие, изменению величины туннельного зазора, что влияет на СТМ-изображение исследуемой поверхности.

Разработанная нами установка для фото-СТМ (совместно с П. Карагеоргиевым и Б. Штиллером, работа выполнялась в Потсдамском университете в рамках совместного белорусско-германского проекта) схематически представлена на рис. 4.14. Она состоит из сканирующего туннельного микроскопа («Explorer™», TopoMetrix Co., USA) и гониометра («Multiscop», Optrel GbH, Germany), позволяющего независимо перемещать по окружности два лазера с угловой точностью 0,001 градуса. Образец размещался на стеклянной призме и освещался излучением газового гелий-неонового лазера с длиной волны 633 нм и выходной мощностью 5 мВт («красный лазер») и / или полупроводникового лазера с длиной волны 532 нм и выходной мощностью 6 мВт («зеленый лазер»). Лазеры были установлены таким образом, чтобы их излучение падало на границу раздела между поверхностью исследуемой пленки и воздушным туннельным зазором под углом полного внутреннего отражения, что уменьшает нагревание зонда сканирующего туннельного микроскопа лазерным лучом на два порядка величины по сравнению со случаем прямого освещения туннельного зазора. СТМ-изображения поверхности исследуемых пленок измерялись на воздухе в режиме постоянного тока в условиях включения и выключения лазерного облучения непосредственно в процессе сканирования. Измеренные спектры оптического поглощения пленок показали, что CuPc поглощает свет с длиной волны 633 и практически не поглощает свет с длиной волны 532 нм, а PTCDI, напротив, поглощает свет с длиной волны 532 и практически не поглощает свет с длиной волны 633 нм.

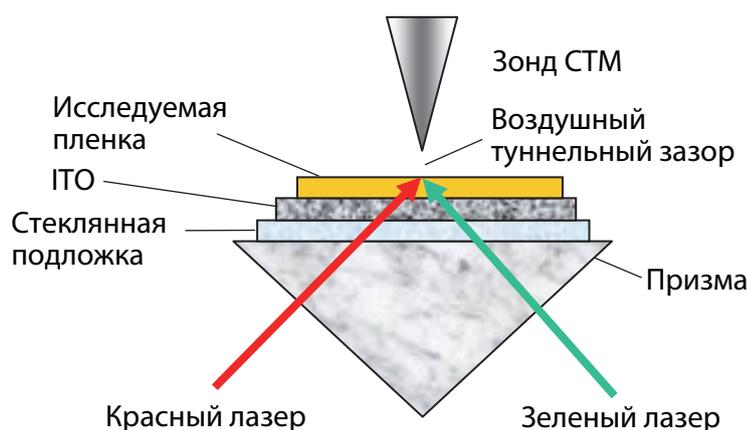


Рис. 4.14. Схема установки для фото-СТМ-исследования поверхности

При сканировании образца скорость получения СТМ-изображения составляет примерно 2–3 мин, поэтому включение / выключение освещения пленки в процессе сканирования позволяет наблюдать возникающие при этом изменения. На рис. 4.15 и 4.16 приведены СТМ-изображения поверхности пленок CuPc и PTCDI, полученные при включении и выключении поочередно красного и зеленого лазеров в процессе сканирования. Рисунки демонстрируют образование на СТМ-изображении ступеньки на фоне поликристаллической структуры пленки. Появление такой ступеньки соответствует фотоиндуцированному увеличению туннельного тока после включения освещения, а ее спадание после выключения – уменьшению тока. Рисунки показывают также, что освещение на длине волны, поглощаемой пленкой, вызывает образование ступеньки на СТМ-изображении, в то время как освещение на длине волны, не поглощаемой материалом пленки, образование такой ступеньки не вызывает, причем этот эффект наблюдается для обоих типов исследуемых материалов. Возможные причины возникновения туннельного фототока могут быть связаны с фотопроцессами в подложке, зонде микроскопа или с фотопроцессами в самой пленке образца.

Для исключения причин, связанных с фотопроцессами в подложке или зонде микроскопа, были проведены СТМ-измерения для подложки с покрытием из ITO и измерения при освещении образцов под углами, меньшими предельного угла полного внутреннего отражения света (при таких измерениях освещался зонд микроскопа).

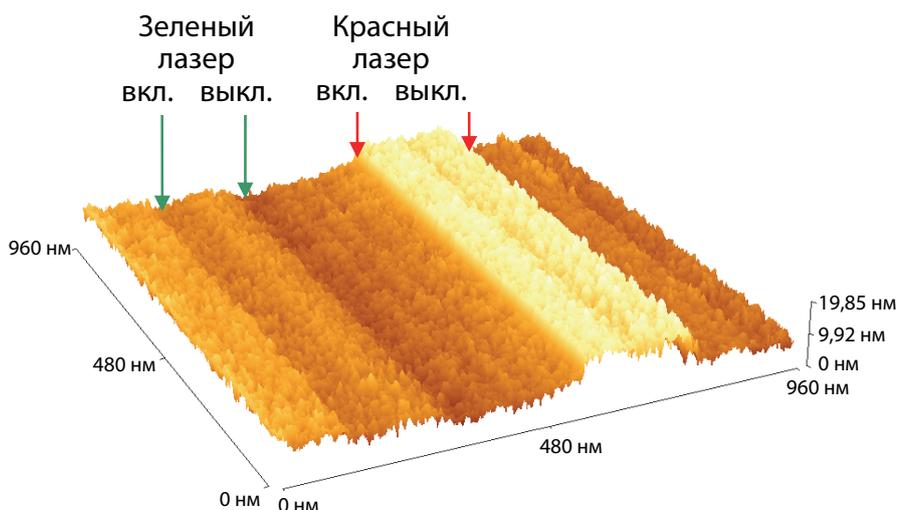


Рис. 4.15. Фото-СТМ-измерение однокомпонентной пленки CuPc при освещении красным и зеленым лазерами

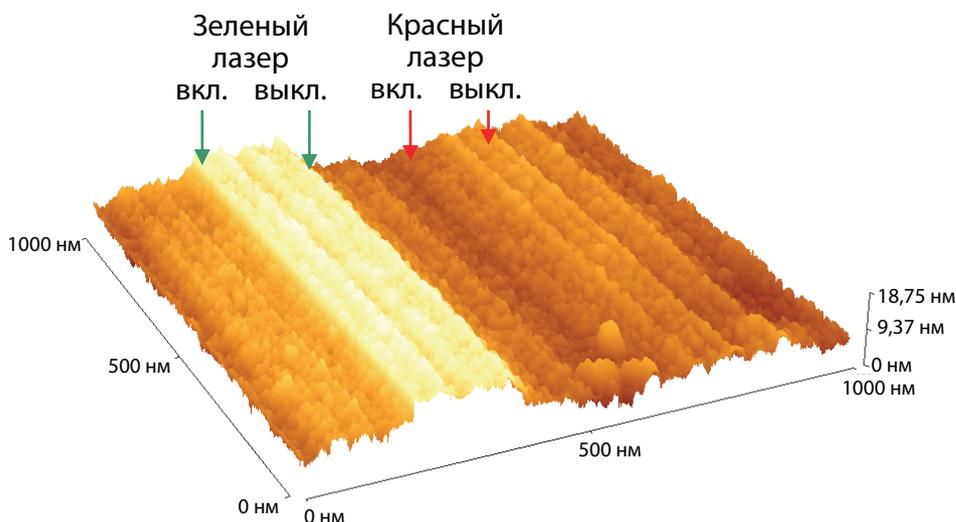


Рис. 4.16. Фото-СТМ-измерение однокомпонентной пленки PTCDI при освещении зеленым и красным лазерами

На рис. 4.17 представлено СТМ-изображение поверхности пленок ИТО на подложке из стекла, полученные при включении и выключении поочередно красного и зеленого лазеров в процессе сканирования. Измерения, проведенные для подложки с покрытием из ИТО, но без органической пленки, показали отсутствие образования ступеньки на СТМ-изображении при обеих длинах волн. Следовательно, влияние освещения на СТМ-изображения исследуемых пленок не связано с процессами в стеклянной подложке, слое ИТО и элементах измерительной установки (в частности, пье-

зосканере и зонде СТМ). Селективность СТМ-изображений по отношению к длине световой волны внешнего источника освещения указывает на то, что изменение СТМ-изображения при освещении связано с процессами, обусловленными поглощением света исследуемой пленкой.

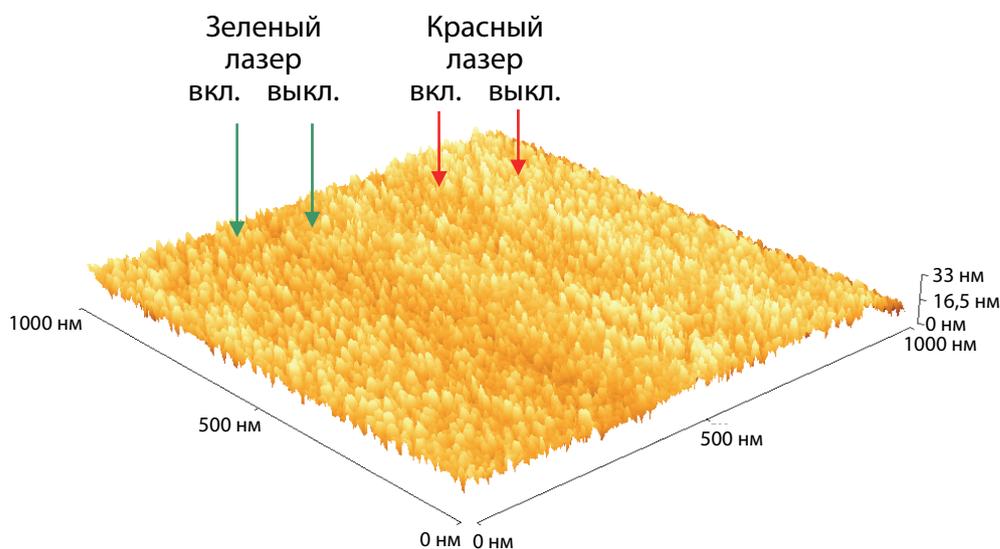


Рис. 4.17. СТМ-изображение процессов фотовозбуждения в пленке ИТО под действием излучения зеленого и красного лазеров

Аналогичные измерения, проведенные при освещении образцов под углами, меньшими предельного угла полного внутреннего отражения света, а также при прямом освещении туннельного зазора без прохождения лазерных лучей через призму, показали образование ступенек на СТМ-изображении поверхности пленок обоих материалов при обеих используемых длинах волн, что может быть обусловлено тепловым расширением зонда СТМ за счет нагревания зонда при поглощении света. Таким образом, с технической точки зрения селективность СТМ-изображений поверхности исследуемых пленок к длине световой волны внешних источников излучения обеспечивается используемой геометрией полного внутреннего отражения света.

Рассмотрим теперь возможные механизмы влияния освещения на СТМ-изображения поверхности исследуемых пленок. Представляются возможными три таких механизма. Во-первых, поглощение света приводит к переходу электронов в возбужденные состояния. При этом уменьшается высота туннельного барьера для

этих электронов, что вызывает увеличение туннельного тока. Поскольку сканирующий туннельный микроскоп использовался в режиме постоянного тока, пьезосканер, управляемый цепью обратной связи, для поддержания туннельного тока неизменным должен отодвинуть зонд от поверхности на большее расстояние, что проявится на СТМ-изображениях в виде ступеньки на участках, соответствующих освещению образца светом с длиной волны, поглощаемой материалом образца.

При этом туннельный ток в простом приближении прямоугольного потенциального барьера можно описать следующим образом:

$$I_{tun} = I_0 \exp \left\{ -\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2me[V_0 - V]} \right\}, \quad (4.8)$$

где I_0 – предэкспоненциальный множитель; d – ширина туннельного зазора; \hbar – постоянная Планка; m – масса электрона; e – заряд электрона; V_0 – высота туннельного барьера; V – напряжение, прикладываемое между зондом и подложкой образца.

Энергия поглощенного излучения расходуется на перевод электронов в более высокое энергетическое состояние, соответственно, уменьшается высота туннельного барьера для этих электронов. Тогда уравнение (4.8) преобразуется к виду

$$I_{tun} = I_0 \exp \left\{ -\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2me[V_0 - \Delta V - V]} \right\}, \quad (4.9)$$

где $e\Delta V$ – величина, на которую уменьшается туннельный барьер, равная поглощенной энергии.

В связи с тем, что измерения проводились в режиме постоянного тока, уменьшение высоты туннельного барьера увеличивает туннельный ток и обратная связь СТМ компенсирует это увеличение увеличением ширины туннельного зазора d . Увеличение ширины туннельного зазора от величины d_1 до величины d_2 показывается на СТМ-изображении как ступенька высотой

$$H = d_1 - d_d = \frac{\hbar \ln(I_0 / I_{tun})}{2\sqrt{2meV_0}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\Delta V}{V_0} - \frac{V}{V_0}}} - \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{V}{V_0}}} \right\}. \quad (4.10)$$

Второй возможный механизм связан с тем, что исследуемые материалы имеют довольно высокое удельное электросопротивление и являются фотопроводящими. В случае, когда электрическое сопротивление исследуемой пленки соизмеримо с сопротивлением туннельного зазора, напряжение, прикладываемое схемой управления СТМ между проводящей подложкой образца (слоем ИТО) и зондом, распределяется между исследуемой пленкой и туннельным зазором, включенными последовательно. Освещение фотопроводящей пленки уменьшает ее сопротивление и тем самым увеличивает ток в последовательной цепи, который равен туннельному току. Как и в случае описанного выше механизма, схема управления отодвинет зонд от поверхности и на СТМ-изображении появится ступенька.

Данный эффект формирования ступеньки на СТМ-изображении можно описать количественно, ограничиваясь моделью прямоугольного потенциального барьера. В сканирующем туннельном микроскопе напряжение V прикладывается между зондом и подложкой образца. В случае проводящих образцов это напряжение с большой степенью точности равно напряжению на туннельном зазоре V_{tun} . Если же используются высокоомные образцы, то сопротивление образца R может быть сравнимо с сопротивлением туннельного зазора. В этом случае напряжение V перераспределится между исследуемым образцом и туннельным зазором и напряжение на туннельном зазоре можно выразить как

$$V_{tun} = V - IR, \quad (4.11)$$

где I – ток в исследуемой пленке.

Пленка и туннельный зазор соединены последовательно, поэтому туннельный ток I_{tun} равен току в пленке I . Тогда (4.8) можно записать в виде

$$I_{tun} = I_0 \exp \left\{ -\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2me[V_0 - (V - I_{tun}R)]} \right\}. \quad (4.12)$$

Ширина туннельного зазора из (4.12)

$$d = \frac{\hbar \ln(I_0 / I_{tun})}{2 \sqrt{2meV_0 \left[1 - \frac{V}{V_0} + \frac{I_t R}{V_0} \right]}}. \quad (4.13)$$

Если сканирующий туннельный микроскоп работает в режиме постоянного тока, что и происходило в наших измерениях, цепь обратной связи воспринимает увеличение тока как уменьшение ширины туннельного зазора и увеличивает эту ширину, то есть ширина туннельного зазора в сканирующем туннельном микроскопе, работающем в режиме постоянного тока, увеличивается в связи с уменьшением сопротивления R фотопроводящей пленки под действием внешнего излучения.

Увеличение ширины туннельного зазора является причиной возникновения на СТМ-изображении ступеньки высотой

$$H = d_2 - d_1 = \frac{\hbar \ln(I_0 / I_{tun})}{2\sqrt{2meV_0}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{V}{V_0} + \frac{I_{tun}(R - \Delta R)}{V_0}}} - \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{V}{V_0} + \frac{I_{tun}R}{V_0}}} \right\}, \quad (4.14)$$

где d_2 – ширина туннельного зазора при сканировании под действием внешнего излучения; d_1 – ширина туннельного зазора при сканировании без внешнего излучения; ΔR – изменение сопротивления пленки под действием внешнего излучения.

Третьим возможным механизмом образования ступеньки может быть тепловое расширение исследуемой пленки, вызываемое ее нагреванием при поглощении света. При исследовании конкретного материала, естественно, могут реализовываться все три указанных механизма, однако некоторые могут оказаться преобладающими, а другие – пренебрежимо малыми.

Фактически полученные результаты показывают, что фотоассистированную сканирующую туннельную микроскопию можно использовать как экспериментальный метод, совмещающий рекордное пространственное разрешение туннельной микроскопии с рекордным энергетическим разрешением оптической спектроскопии. Такой метод можно применять, в частности, для фазового анализа наноструктурированных композитных пленок.

5

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

5.1. АДСОРБЦИОННО-РЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ И ПРОБЛЕМА ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Особый интерес вызывает применение органических полупроводников, в частности фталоцианинов и их производных, в качестве чувствительных элементов датчиков газового анализа вследствие того, что электропроводность данных материалов зависит от адсорбции газов донорной или акцепторной природы. Вообще говоря, многие органические полупроводники под воздействием газовой среды изменяют свои электрофизические характеристики, в частности удельную проводимость, причем в некоторых материалах это изменение носит избирательный и обратимый характер, что позволяет использовать такие материалы как чувствительные элементы датчиков газового анализа. Чувствительность этих датчиков во многом определяется их исходными электрическими и сорбционными свойствами, которые могут быть оптимизированы ионно-лучевой обработкой. Ионное легирование вызывает не только изменение проводимости пленок фталоцианинов в вакууме, но и изменения резистивного отклика пленок на присутствие адсорбируемого газа: абсолютной и относительной чувствительности, селективности, стабильности показаний во времени, быстродействия и воспроизводимости кривой сенсорного отклика.

Другим возможным направлением модифицирования адсорбционно-резистивных свойств пленок органических полупроводников является формирование нанокompозитных структур, содержащих активные полупроводниковые кластеры в инертной газопроницаемой полимерной матрице.

Получаемые на сегодняшний день пленки фталоцианинов обладают двумя недостатками: низкая проводимость и невысокая стабильность. Кроме того, пока не найдены способы, которые улучшили бы свойства пленок, вопрос о механизме влияния газов

на проводимость остается дискуссионным. В связи с этим целью данного раздела является изучение перечисленных вопросов, включая установление принципов прогнозирования и оптимизации характеристик адсорбционно-резистивных газовых сенсоров на основе органических полупроводниковых материалов [54, 55, 58–62, 82].

К основным характеристикам сенсоров относятся инерционность, динамический диапазон и селективность, которые определяют способность сенсора правильно регистрировать и своевременно выдавать импульс сигнала для подачи его на исполнительное устройство.

Инерционность (быстродействие) сенсоров характеризуется интервалом времени, составляющим 90% от времени, требуемого для выхода сигнала на стационарный уровень после подачи на сенсор импульса концентрации регистрируемого газа.

Динамический диапазон определяется как выраженный в относительных величинах диапазон концентрации регистрируемого газа, в котором отклик сенсора (то есть появление сигнала) пропорционален концентрации.

Селективность сенсора отражает способность детектировать определенный газ и не реагировать на посторонние вещества. Для количественного определения селективности используют два основных метода. Первый предполагает построение калибровочных кривых не только для регистрируемого газа, но и для посторонних примесей при одинаковых условиях эксперимента. В этом случае селективность выражается как отношение величины сигнала, вызываемого регистрируемым газом, к величине сигнала, вызываемой примесью той же концентрации. При другом подходе в ячейку, уже содержащую регистрируемый газ, вводят примеси в тех концентрациях, которые можно ожидать в реальных образцах, и выражают селективность как изменение сигнала в процентах.

Также важны и такие параметры, как чувствительность (абсолютная – разность величин токов, протекающих через рецепторный слой в присутствии и отсутствии газа, и относительная – отношение указанных токов) и рабочий диапазон (тот диапазон концентраций, в котором работает метод измерений).

К временным характеристикам сенсоров относятся следующие: время отклика, жизни и регенерации. Время отклика – это время, необходимое для возникновения равновесия между регистрируемым газом и сенсорным слоем. Хотя оно должно быть све-

дено к минимуму, в некоторых методах все же составляет порядка нескольких часов. Время жизни – это срок воспроизводимой работы сенсора, который ограничен деградацией сенсорного слоя. Время регенерации – это время, которое требуется для восстановления работоспособности распознающего элемента.

Для измерения сенсорного отклика тонких пленок и его кинетики нами использовалась установка, в которой можно выделить четыре функциональных элемента: измерительную ячейку, систему приготовления газовой смеси, измерительную цепь, систему контроля и автоматического регулирования температуры.

Измерительная ячейка подробно описана в разделе 3 (см. рис. 3.7) и содержит фторопластовую пластину, на которой смонтированы резистивный нагреватель, термопара и система прижимных электродов. Резистивный нагреватель представляет собой поликоровую пластину с осажденным на нее слоем металла. Исследуемые образцы устанавливаются на пластину нагревателя и закрепляются на ней при помощи прижимных лапок, которые одновременно играют роль электрических контактов. Для контроля температуры используется термопара хромель – копель, которая прижимается к пластине, имитирующей образец. Камера, в которой находится решетка, снабжена высокоомными электрическими разъемами, двумя штуцерами для прокачки через камеру газовой смеси и штуцером для разового введения газовой смеси в камеру при помощи шприца. Термопара и нагреватель соединены с электронным блоком автоматической регулировки температуры.

Для измерения кинетики сенсорного отклика через измерительную камеру поочередно с постоянной скоростью пропускаются две эталонные газовые смеси, состав которых идентичен, за исключением компонента, по отношению к которому измеряется сенсорный отклик. Эту функцию выполняет система приготовления газовых смесей, представленная на рис. 5.1.

Получение газовых смесей, основу которых составляет воздух, происходит параллельно по двум каналам. Воздух, который закачивается в систему двумя микрокомпрессорами 1, предварительно осушается в адсорберах с силикагелем 2. Далее один из воздушных потоков направляется в камеру 3, где происходит его обогащение дополнительным компонентом, вводимым в газовую смесь из диффузионного источника 4. Диффузионный источник представляет собой стеклянную ампулу, содержащую сжиженный газ. Ампула снабжена мембраной, через которую происходит

диффузия газа. Для обеспечения постоянной скорости диффузии необходимо обеспечить постоянство давления газа внутри ампулы, которое определяется ее температурой. Для термостатирования диффузионного источника используется термостат 5. Переключение газовых потоков осуществляется кранами 6 так, что через измерительную камеру прокачивается либо сухой воздух без примесей, либо сухой воздух, обогащенный дополнительным компонентом. Для контроля скорости прокачки газовых смесей используются ротаметры 7, а для ее регулирования – вентили 8. Компоненты, подмешиваемые в воздух, обычно токсичны, поэтому отработанная газовая смесь перед выпуском в атмосферу проходит очистку в адсорберах пенного типа 9.

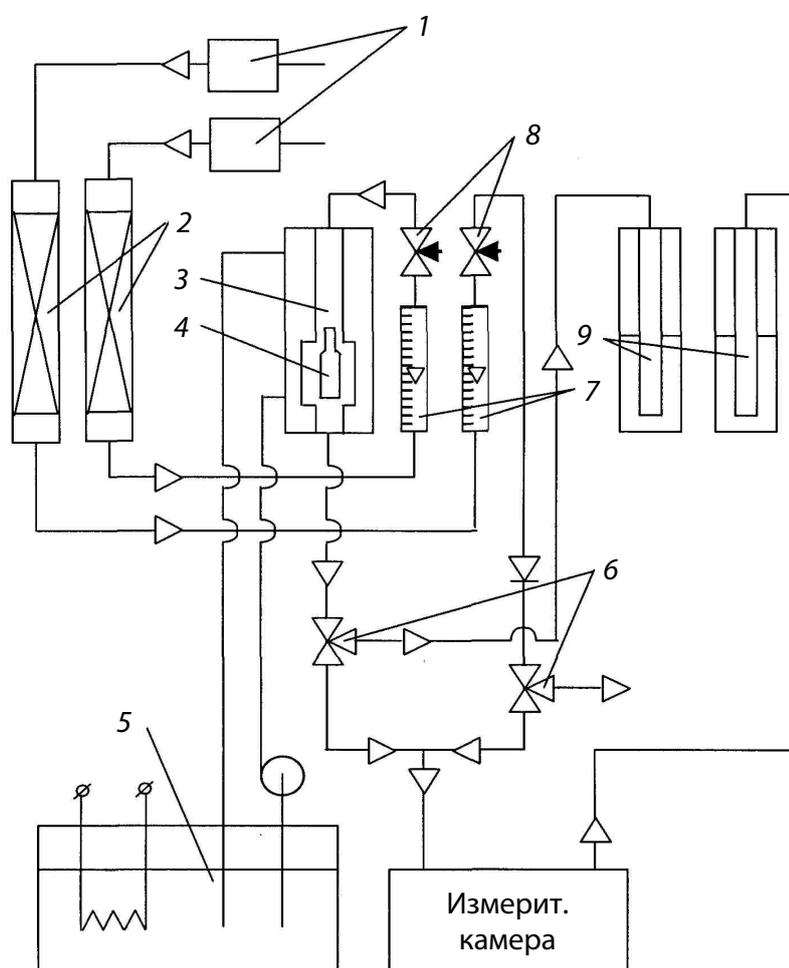


Рис. 5.1. Установка для измерения адсорбционно-резистивного отклика:

- 1 – микрокомпрессоры; 2 – адсорбер с силикагелем; 3 – камера;
- 4 – диффузионный источник; 5 – термостат; 6 – кран;
- 7 – ротаметры; 8 – вентили; 9 – адсорберы пенного типа

Достаточно большие значения сопротивлений образцов выдвигают целый ряд требований к измерительной цепи, которая представлена на рис. 5.2, и включает образец, источник напряжения и амперметр. В качестве амперметров используются электрометрические мультиметры В7-30, В7Э-42, В7-57 (Белвар, Минск) с чувствительностью по току от 10^{-15} А.

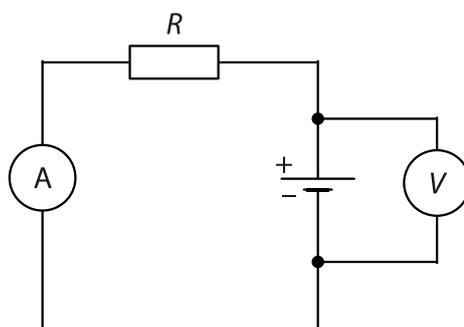


Рис. 5.2. Схема измерительной цепи

Конструкция измерительной ячейки позволяет производить одновременно измерения сенсорного отклика на трех образцах. Для установливания заданной температуры образца и поддержания ее неизменной в течение всего процесса измерения используется система автоматического регулирования температуры с обратной связью от термопары. Все компоненты системы собраны в одном блоке. Система позволяет задавать температуру образца в пределах $30\text{--}200^\circ\text{C}$ с погрешностью $0,5^\circ\text{C}$. Для контроля температуры используется милливольтметр, который показывает ЭДС термопары.

Измерение чувствительности полученных пленок к регистрируемому газу осуществлялось в динамическом режиме с использованием диффузионного источника газа (ГМП «Системы газовой метрологии», Санкт-Петербург) при скорости диффузии $1,7$ мкг/мин, скорости прокачки газовой смеси (сухого воздуха с NO_2 либо H_2S) через измерительную камеру $0,5$ л/мин, постоянном напряжении 10 В и температуре образца $80\text{--}160^\circ\text{C}$.

5.2. СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ ПЛЕНОК МЕТАЛЛФТАЛОЦИАНИНОВ

Для исследования сенсорных свойств использовались пленки хлорзамещенного фталоцианина меди (CuPcCl) и фталоцианина

меди (CuPc), обладающие чувствительностью к сероводороду (H_2S) и диоксиду азота (NO_2), ионно-легированные ионами кислорода энергией 1–6 кэВ, железа и платины энергией 10–20 кэВ. Величина энергии имплантируемых ионов определялась на основании расчетов среднего проецированного пробега и среднеквадратичного разброса пробега таким образом, чтобы значение среднего проецированного пробега составляло половину толщины пленки.

При определении чувствительности образцов к воздействию газа стабильность поведения сенсорного слоя оценивалась по стабильности значения начального тока в течение нескольких минут с момента подачи напряжения до воздействия газа, воспроизводимости значения относительной чувствительности для одного и того же образца и для образцов из одинакового материала и точности восстановления начального значения тока по окончании воздействия газа.

Измерения чувствительности исследуемых материалов к газам проводились в статическом (концентрация газа 10 ppm) и динамическом (скорость потока газа 1 мкг/мин) режимах.

Экспериментальное исследование влияния ионно-легированных примесей на стабильность электрофизических параметров проводилось путем серии измерений электропроводности исходных и ионно-легированных образцов для различных типов имплантируемых ионов, различных энергий ионов и доз ионно-имплантированной примеси. Измерения осуществлялись регулярно через промежуток времени 1 сут в течение одного месяца. Электропроводность измерялась на постоянном токе при нормальном атмосферном давлении через промежуток времени 1 мин после подачи напряжения 30 В при температуре 294 К. Измерения после облучения проводились на прошедших релаксацию образцах через 30 сут после облучения.

Интервал допустимых доз облучения оценивался на основании анализа электронных оптических спектров поглощения, полученных на спектрофотометре SPECORD M40 для сенсорных пленок, нанесенных на стеклянные, кварцевые и KBr подложки (рис. 5.3–5.5) совместно с анализом экспериментальных зависимостей энергии активации проводимости, измеренных по температурным зависимостям проводимости, от дозы внедряемой примеси.

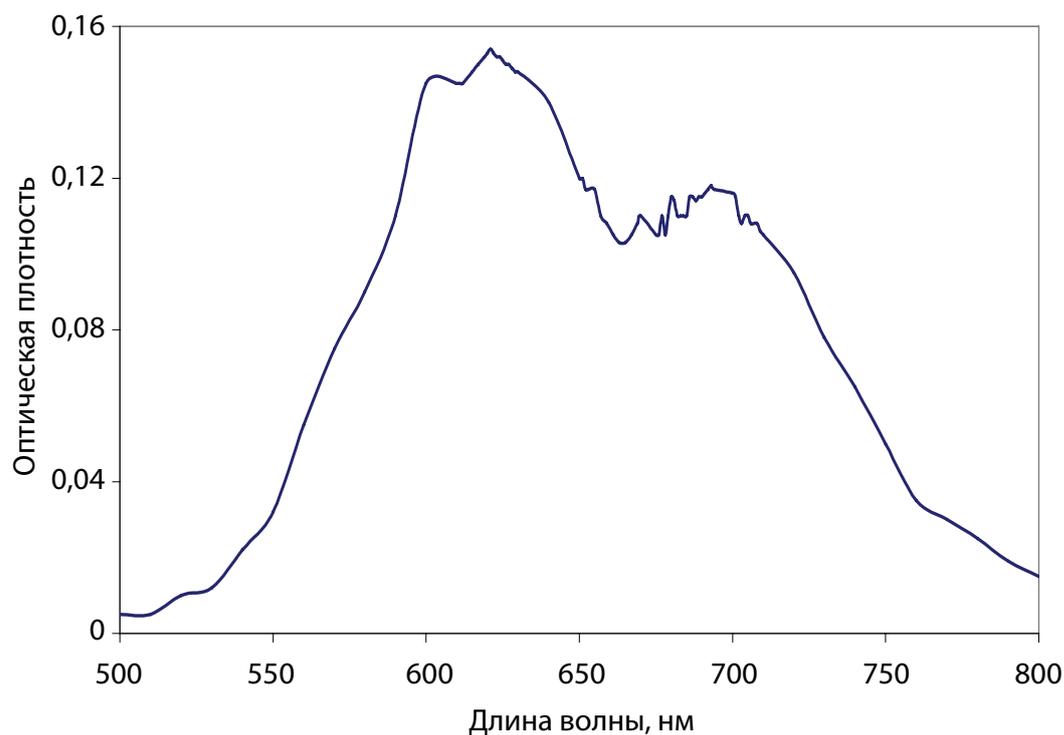


Рис. 5.3. Спектр поглощения в видимой области пленки CuPc на стеклянной подложке

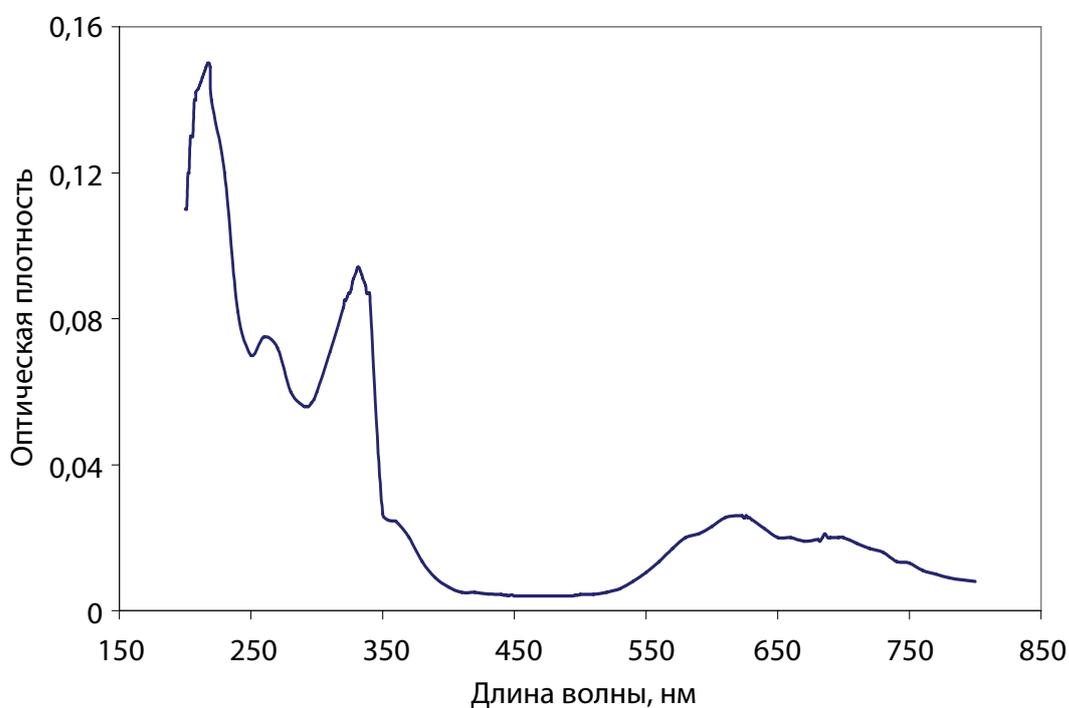


Рис. 5.4. Спектр поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях пленки CuPc на кварцевой подложке

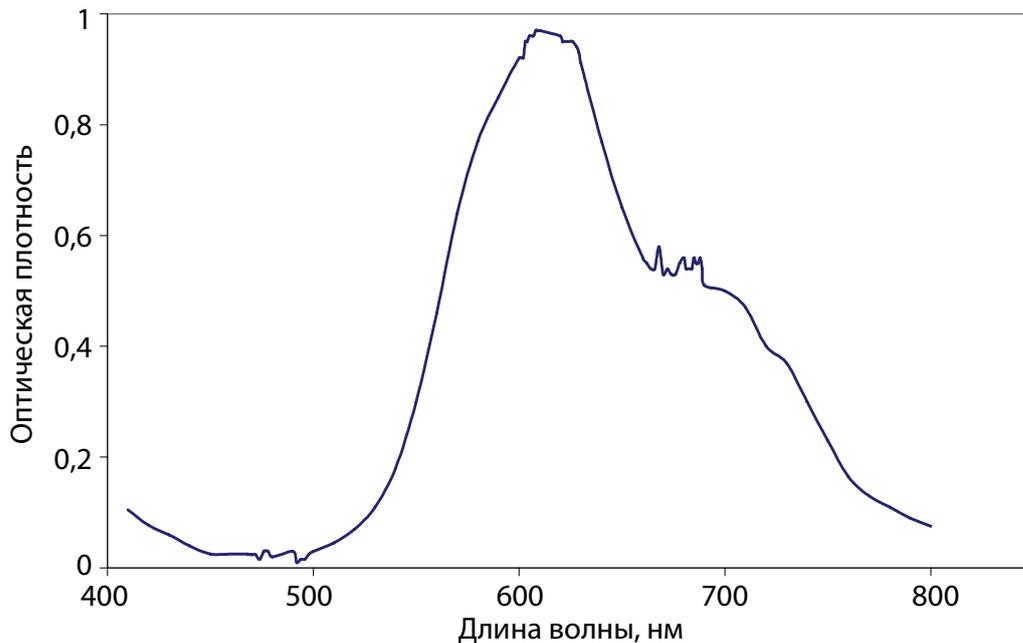


Рис. 5.5. Спектр поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях пленки CuPc на подложке KBr

Пленки фталоцианина меди были получены лазерным распылением в вакууме порошкообразной мишени с последующим осаждением газообразных продуктов распыления на поликоровые подложки размером $11 \times 14 \text{ мм}^2$ со встречно-штыревой системой никелевых электродов при комнатной температуре. Оптическая спектроскопия в видимой и инфракрасной областях спектра подтвердила отсутствие деструкции молекул фталоцианина меди в процессе напыления и позволила установить, что получаемые пленки кристаллизуются в α -фазе. Имплантация атомарных положительных ионов кислорода с энергией 3 кэВ осуществлялась на установке с высокочастотным ионным источником при плотности ионного тока $3,5 \text{ мкА/см}^2$. Сопротивление ионно-легированных пленок измерялось на постоянном токе при комнатной температуре после имплантации в вакууме при давлении 5 мПа непосредственно в приемной камере имплантатора. Как показали расчеты по программе TRIM, средний проецированный пробег ионов кислорода при этой энергии в пленке CuPc составляет 19,6 нм, то есть примерно половину толщины пленки, а среднеквадратичный разброс пробегов ионов кислорода при таких условиях равен 9,7 нм. Доза облучения оценивалась по току ионного пучка. При этом предполагалось, что концентрация создаваемых в пленке центров

локализации пропорциональна дозе облучения, то есть количеству падающих на единицу площади поверхности пленки ионов.

Импламентация ионов платины с энергией 15 кэВ осуществлялась в интервале доз 10^{14} – 10^{15} см⁻². Первоначальная доза ионного легирования ионами платины составляла 10^{14} см⁻², затем пошагово увеличивалась следующим образом: 10^{14} – $2 \cdot 10^{14}$ – $5 \cdot 10^{14}$ – 10^{15} см⁻². Измерения осуществлялись в интервале температур от 80 до 160°C. По результатам исследований проводился анализ влияния ионно-имплантированной платины на чувствительность фталоцианина меди к диоксиду азота. Кинетика сенсорного отклика исходного CuPc к NO₂ представлена на рис. 5.6.

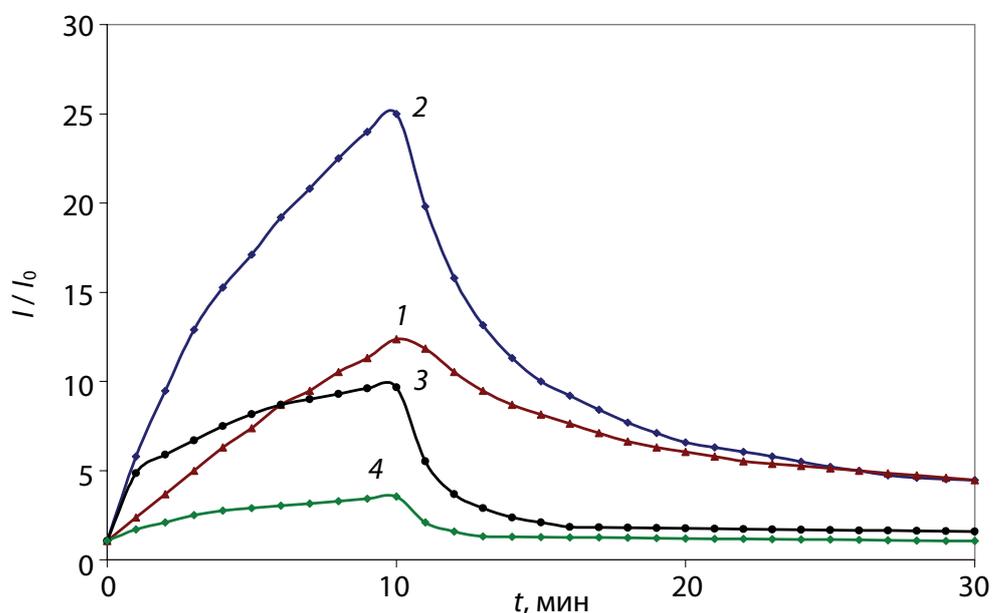


Рис. 5.6. Кинетика сенсорного отклика пленки CuPc к NO₂ при разных температурах, °C:
1 – 40; 2 – 80; 3 – 120; 4 – 150

Максимальная чувствительность фталоцианина меди наблюдалась при температуре 80°C. Затем, по мере увеличения температуры относительная чувствительность уменьшалась, что объясняется увеличением скорости десорбции молекул диоксида азота с поверхности пленок. Однако с ростом температуры быстродействие, или восстановление первоначальных свойств фталоцианина меди при прокачке воздуха, заметно увеличивается. Так, при температурах 120 и 160°C восстановление первоначальных свойств происходит на 80–90%.

На рис. 5.7–5.9 представлены зависимости относительной чувствительности пленок фталоцианина меди от температуры при разных дозах ионно-имплантированной примеси. Данные исследований показывают, что при дозе облучения 10^{14} см^{-2} (рис. 5.7) максимальная чувствительность наблюдается при температуре 80°C . По мере увеличения температуры происходит постепенное уменьшение относительной чувствительности. При дозе облучения $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (рис. 5.8) в интервале температур $80\text{--}100^\circ\text{C}$ происходит небольшое увеличение относительной чувствительности, которая при дальнейшем увеличении температуры монотонно убывает.

Совершенно иным образом ведет себя чувствительность легированной пленки CuPc при дозе облучения $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (рис. 5.9). В интервале температур $80\text{--}120^\circ\text{C}$ относительная чувствительность имеет стабильное значение, которое при повышении температуры до 140°C резко увеличивается в 1,5 раза, а затем при дальнейшем увеличении температуры снова уменьшается.

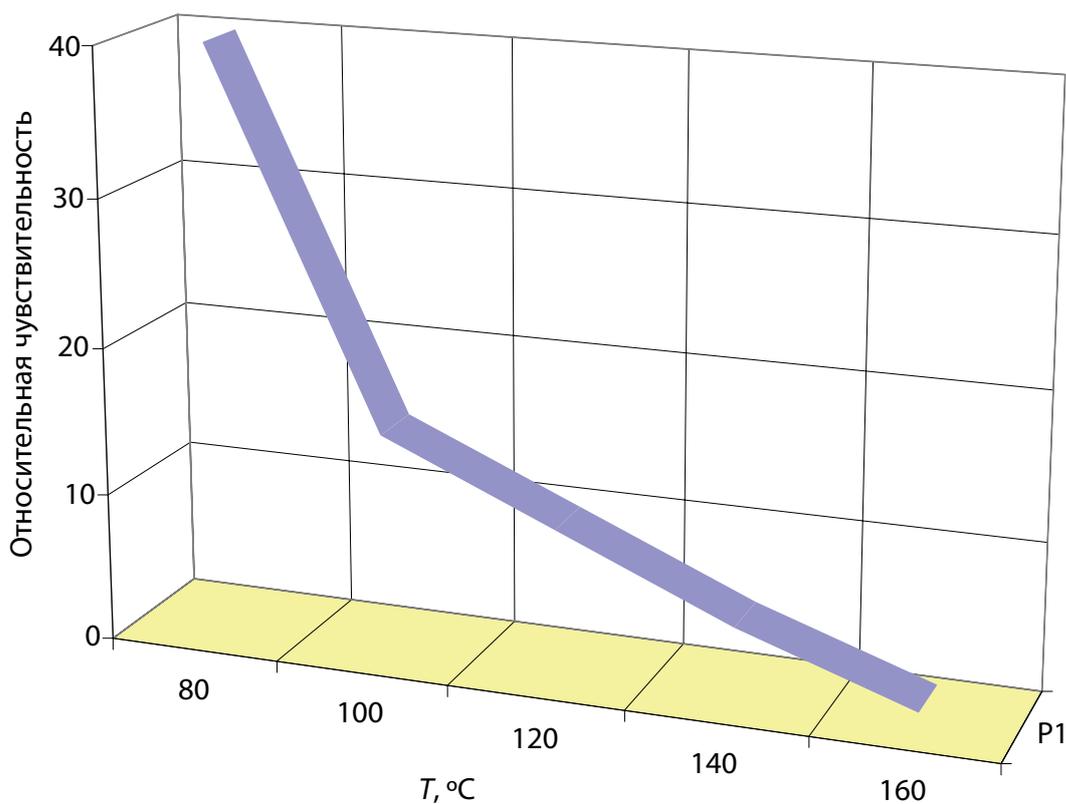


Рис. 5.7. Зависимость относительной чувствительности пленки CuPc, легированной ионами Pt⁺ дозой 10^{14} см^{-2} , от температуры

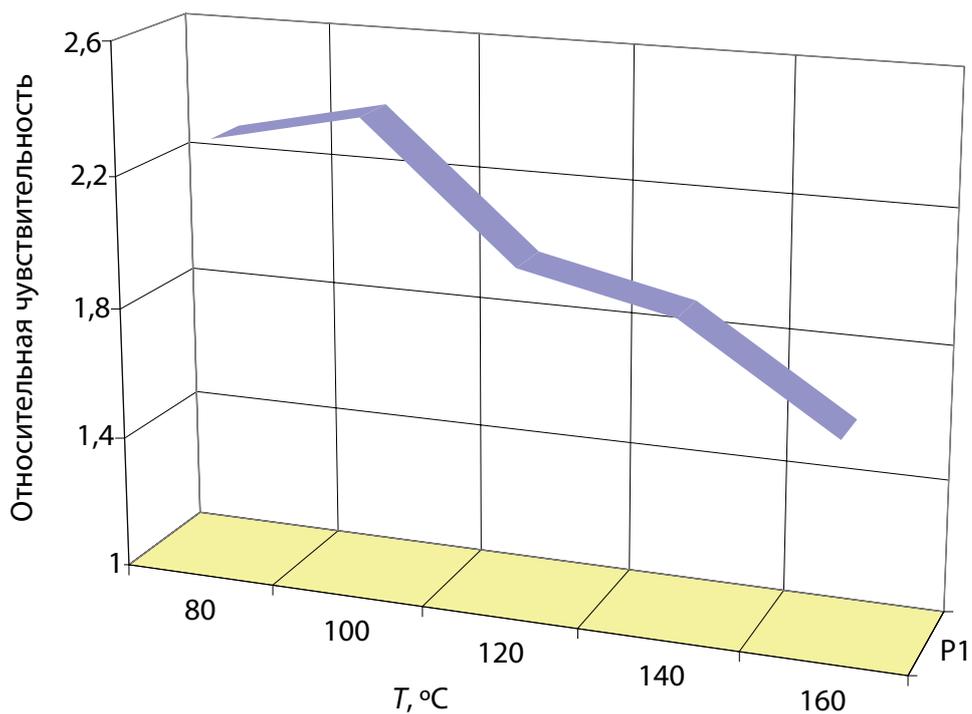


Рис. 5.8. Зависимость относительной чувствительности пленки CuPc, легированной ионами Pt⁺ дозой $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, от температуры

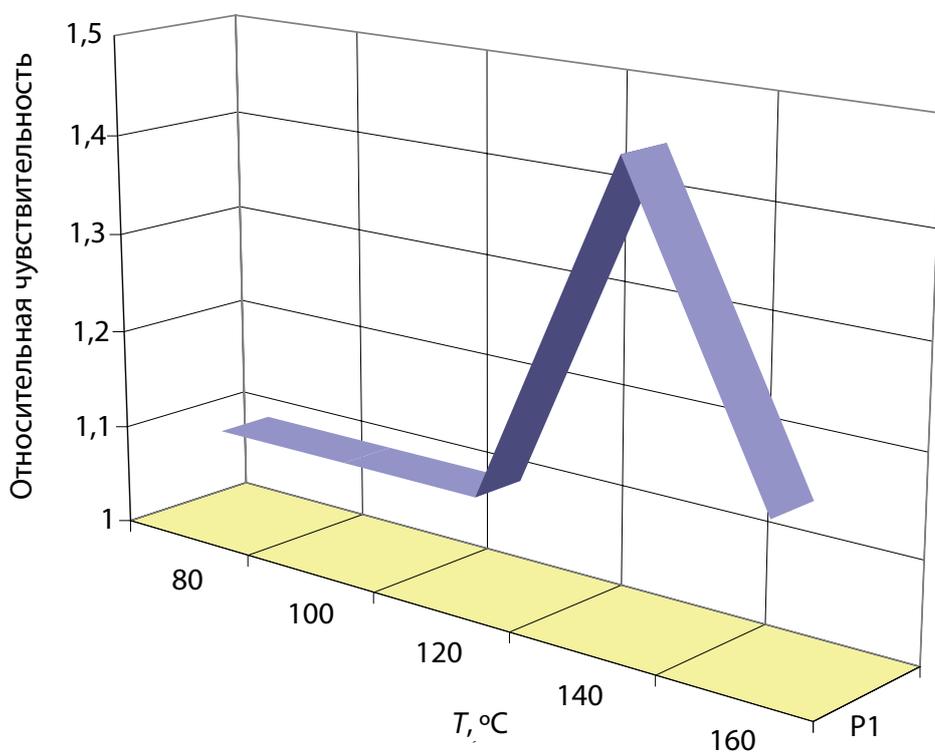


Рис. 5.9. Зависимость относительной чувствительности пленки CuPc, легированной ионами Pt⁺ дозой $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, от температуры

При дозе облучения 10^{14} см⁻² наблюдается рост чувствительности по сравнению с чистыми пленками фталоцианина меди в 1,5 раза при температуре 80°C (рис. 5.10). По мере увеличения температуры относительная чувствительность уменьшается, и при температуре 160°C она соизмерима с относительной чувствительностью чистых образцов фталоцианина меди. Абсолютная чувствительность при легировании ионами платины при дозе 10^{14} см⁻² увеличивается примерно в 3 раза.

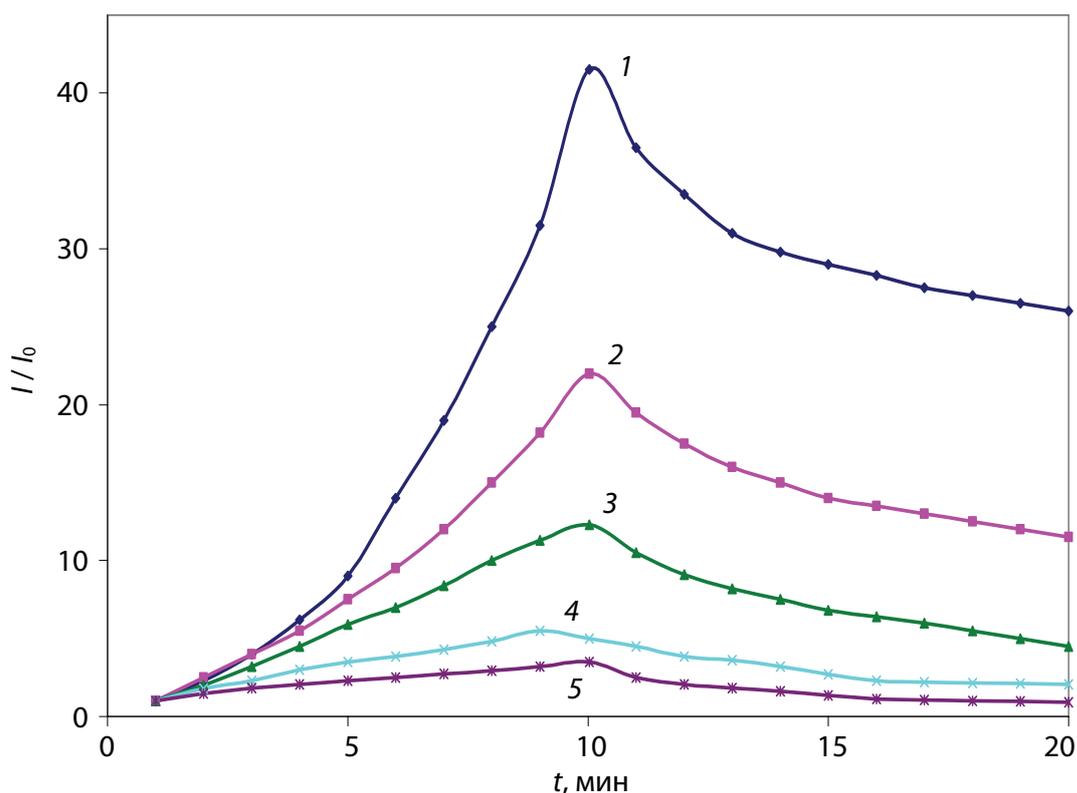


Рис. 5.10. Кинетика сенсорного отклика пленки CuPc, ионно-легированной Pt⁺ дозой $\Phi = 10^{14}$ см⁻², к NO₂ при разных температурах, °C: 1 – 80; 2 – 100; 3 – 120; 4 – 140; 5 – 160

Очевидно, что при увеличении дозы имплантированной примеси увеличивается концентрация ионов платины, которые создают свои центры локализации. Эти центры могут обеспечивать преимущественный перенос электронов. Однако, при увеличении дозы имплантируемой примеси наблюдались изменения в свойствах фталоцианина меди, которые требуют отдельного внимания. Так, при увеличении дозы от 10^{14} до $2 \cdot 10^{14}$ см⁻² при температурах 80 и 100°C относительная чувствительность после пропускания

воздуха продолжает увеличиваться, а затем выходит на стационарное значение. Такое поведение фталоцианина объясняется следующим образом: при температурах 80 и 100°C энергия активации десорбции слишком велика, чтобы могла иметь место быстрая десорбция. Для того чтобы эффективно десорбировать молекулы NO₂ с поверхности фталоцианина меди, следует увеличивать температуру до значений, при которых десорбция происходит интенсивно. Это мы и наблюдаем при температурах 120–160°C, когда происходит уменьшение относительной чувствительности по мере пропуска воздуха.

Более полные по сравнению с рис. 5.10 данные по кинетике сенсорного отклика пленок CuPc на диоксид азота приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

**Экспериментальные данные по кинетике сенсорного отклика на NO₂
для пленок CuPc, ионно-легированных ионами Pt⁺,
на ситалловых подложках**

Доза примеси, см ⁻²	Относительная чувствительность					Абсолютная чувствительность, мкА				
	температура, °С					температура, °С				
	80	100	120	140	160	80	100	120	140	160
Чистый	26	13	10	6,4	3,4	3,500	8,100	28	36	54
10 ¹⁴	36	18	5	5,7	3,4	9,400	25	89	153	158
2 · 10 ¹⁴	1,2	1,4	1,4	1,6	1,7	0,500	1,400	3,40	9,30	16
5 · 10 ¹⁴	1,0	1,3	1,0	1,3	1,7	0,010	0,010	0,01	0,04	0,4
10 ¹⁵	1,5	1,3	1,5	1,1	1,1	0,003	0,007	0,06	0,06	0,1

Пленки CuPc на подложках из диоксида кремния размером 7×7 мм² с нагревателем, терморезистором и двумя системами электродов растрового типа имплантировались ионами платины с энергией 15 кэВ в интервале доз от 10¹² до 10¹³ см⁻². В отличие от образцов на ситалловых подложках, на которых происходило пошаговое увеличение дозы имплантируемой примеси, имплантация пленок на подложках из диоксида кремния проводилась один раз, причем для каждой дозы имплантируемой примеси было изготовлено по два образца.

Все образцы имплантировались и измерялись в одинаковых условиях, однако расхождение значений относительной чувствительности для чистых пленок фталоцианина меди составило порядка 80%. Это объясняется тем, что проводимость фталоцианина

меди очень сильно зависит от концентрации сорбированного из окружающей среды кислорода, а измерения кинетики сенсорного отклика для одной серии образцов проводились с интервалом времени 1–2 сут. Кинетика сенсорного отклика на диоксид азота пленок CuPc на подложках из диоксида кремния представлена на рис. 5.11.

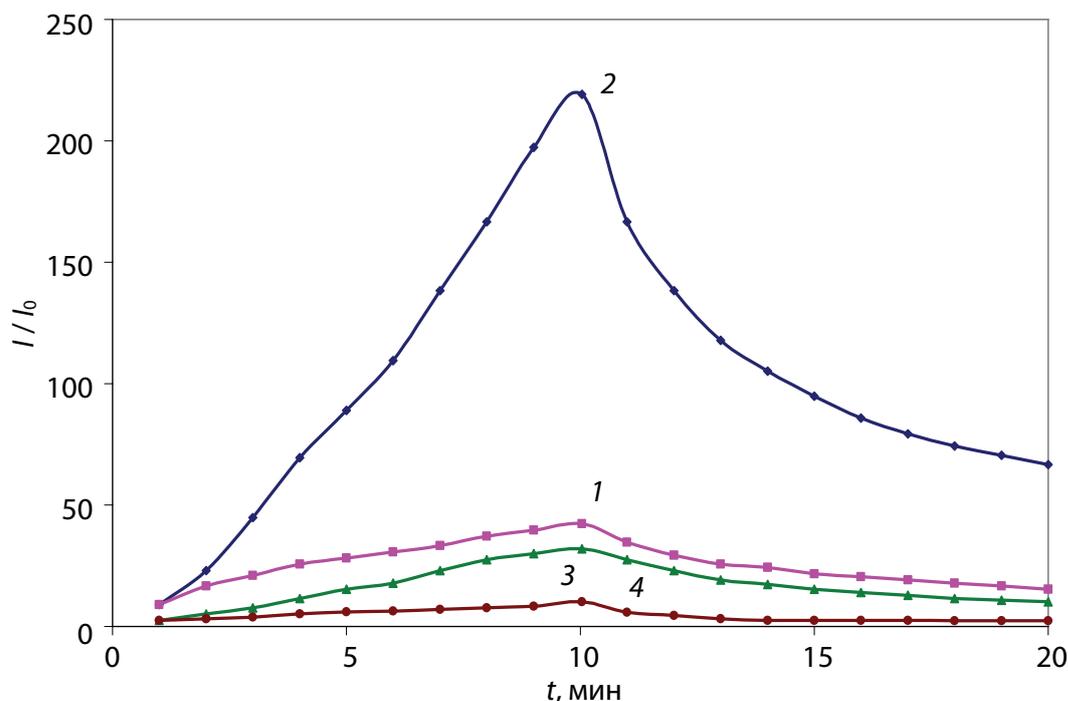


Рис. 5.11. Кинетика сенсорного отклика пленки CuPc к NO₂ при температуре 80°C при разных дозах имплантируемой примеси (Pt⁺):
1 – необлученная пленка; 2 – при $\Phi = 10^{12}$ см⁻²;
3 – при $\Phi = 5 \cdot 10^{12}$ см⁻²; 4 – при $\Phi = 10^{13}$ см⁻²

По мере увеличения дозы имплантируемой примеси расхождение значений относительной чувствительности для образцов одной серии уменьшается. Так, при дозе 10^{13} см⁻² это расхождение уменьшается до 10%, то есть при увеличении дозы имплантируемой примеси происходит увеличение стабильности свойств фталоцианина меди.

Как показывает рис. 5.11, ионная имплантация увеличивает относительную чувствительность пленок фталоцианина при малых дозах ионно-имплантированной примеси. Этот факт с учетом возможности переноса электронов по нескольким наборам локализованных состояний (собственных, адсорбированного кислорода и ионно-имплантированной примеси) можно объяснить сле-

дующим образом. В материале с несколькими типами примесей прыжковая проводимость определяется двумя наборами электронных состояний, расположенными выше всех по шкале энергий. При этом относительное изменение проводимости за счет изменения концентрации центров локализации, соответствующих одному из этих наборов, тем больше, чем меньше концентрация центров локализации, соответствующих второму набору. В то же время существует минимальная концентрация ионно-имплантированной примеси, при которой проводимость по состояниям этой примеси становится преобладающей по сравнению с собственной проводимостью. Именно при такой концентрации ионно-имплантированной примеси и будет наблюдаться максимальное относительное изменение проводимости при адсорбции.

При измерениях кинетики сенсорного отклика процесс прохождения через измерительную ячейку смеси воздуха с газом длился в течение 10 мин, после чего подача газа прекращалась, но при этом относительная чувствительность не достигала стационарного значения. Чтобы добиться стационарного значения тока, было проведено исследование кинетики сенсорного отклика в течение 3 ч в потоке сухого воздуха с добавкой диоксида азота в количестве 1,7 ppm при температуре 100°C. Кинетические кривые изменения проводимости при сорбции диоксида азота (рис. 5.12) показывают монотонное изменение проводимости пленок фталоцианина меди с последующим достижением стационарного значения. Представленные в координатах $I / I_0 - \lg t$ (рис. 5.13), они обнаруживают два прямолинейных участка, что указывает на стадийность процесса сорбции NO₂. Стадийность процесса изменения проводимости может быть обусловлена как стадийностью самого процесса сорбции диоксида азота, так и стадийностью изменения электрофизических свойств (изменение электропроводности на разных стадиях вызывается разными параметрами электропереноса, такими, как концентрация центров локализации, энергия активации проводимости и радиус локализации электрона).

Результаты экспериментального исследования свойств ионно-легированных пленок CuPc позволяют сделать вывод, что для повышения как относительной, так и абсолютной чувствительности к NO₂ методом ионной имплантации наиболее эффективной для пленок как на ситалловых, так и на диоксид кремниевых подложках является ионное легирование платиной энергией 15 кэВ.

Но если для пленок на ситалловых подложках оптимальной дозой ионного легирования является 10^{14} см^{-2} , то на диоксид кремниевых — 10^{12} см^{-2} . Наиболее оптимальная доза ионного легирования для повышения стабильности чувствительности фталоцианина меди — 10^{14} см^{-2} .

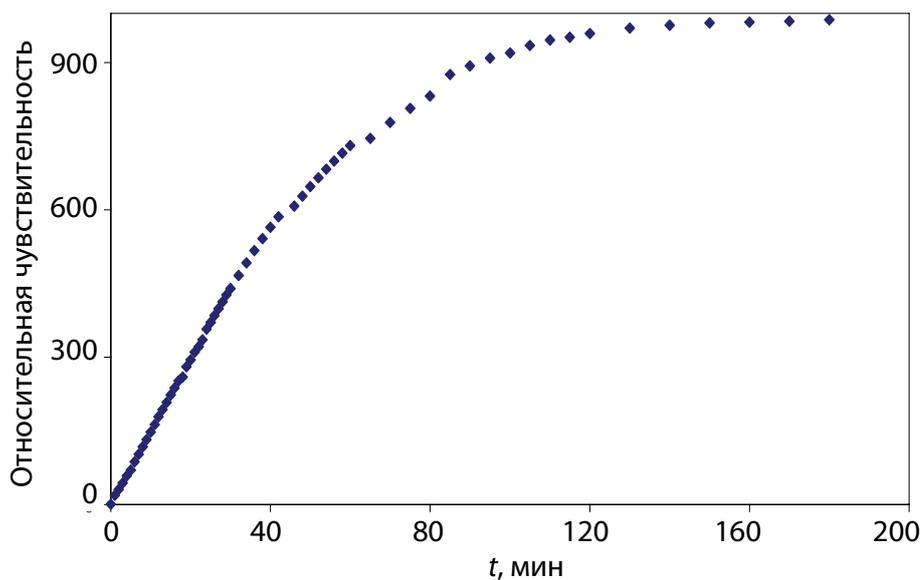


Рис. 5.12. Кинетическая кривая изменения относительной чувствительности пленки CuPc при сорбции диоксида азота

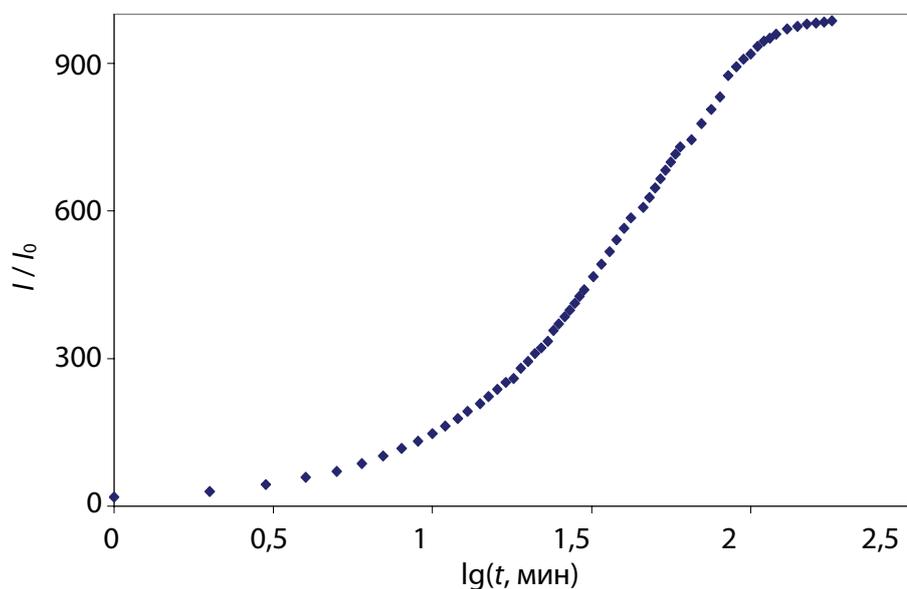


Рис. 5.13. Кинетическая кривая изменения относительной чувствительности пленки CuPc при сорбции диоксида азота, выявляющая двухстадийность процесса

Полученные экспериментальные данные по кинетике сенсорного отклика при пропуске газовой смеси через измерительную ячейку в течение 10 мин для пленок CuPc на подложках из диоксида кремния представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Экспериментальные данные по кинетике сенсорного отклика на NO₂ в течение 10 мин для пленок CuPc на подложках из диоксида кремния

Доза при меси, см ⁻²	Относительная чувствительность					Абсолютная чувствительность, мкА					Восстановление, %				
	температура, °С					температура, °С					температура, °С				
	80	100	120	140	160	80	100	120	140	160	80	100	120	140	160
CuPc	190	25	18	12	6	178	92	67	40	23	48	88	90	95	88
CuPc	39	5	5	4	3	15	16	15	12	11	60	81	92	90	90
10 ¹²	1800	10	11	13	10	5	7	8	6	4	72	86	89	95	92
10 ¹²	220	11	15	17	15	1,1	2,3	2,7	2,4	2,3	70	89	96	94	93
5 · 10 ¹²	70	6	8	7	4	0,9	1,0	1,1	1,1	1,2	66	92	95	92	88
5 · 10 ¹²	38	15	17	11	8	0,1	0,3	0,4	0,5	0,6	73	92	93	91	96
10 ¹³	10	6	7	5	4	0,01	0,01	0,02	0,02	0,004	72	87	90	92	89
10 ¹³	9	5	4,5	4	3,5	0,09	0,01	0,02	0,03	0,004	73	82	80	80	82

Молекула хлорзамещенного фталоцианина меди отличается от молекулы фталоцианина меди тем, что в ней большая часть атомов водорода замещена на атомы хлора. И хотя молекулы CuPc и CuPcCl являются химическими аналогами, но электрофизические свойства их сильно различаются. Пленки хлорзамещенного фталоцианина меди толщиной 40 нм были получены методом термического распыления в вакууме с последующим осаждением на ситалловые подложки с электродами из никеля растворного типа. В качестве ионно-имплантированных примесей использовались ионы кислорода, железа и платины. Имплантация ионов платины и железа в интервале энергий 10–20 кэВ осуществлялась на установке с контактно-искровым источником ионов, а положительных атомарных ионов кислорода энергией 3 кэВ – на установке с высокочастотным ионным источником. Для модифицирования пленок CuPcCl в случае ионов кислорода доза облучения не превышала 10¹⁶ см⁻², в случае ионов металлов – 10¹⁵ м⁻². Измерения абсолютной и относительной чувствительности к H₂S исходных и легированных пленок проводились в статическом

режиме при постоянном напряжении 30 В и температуре 398 К. Концентрация H_2S при всех измерениях была постоянна и составляла 10 ppm.

В результате экспериментальных исследований установлено, что ионное внедрение кислорода приводит к увеличению электропроводности пленок CuPcCl на 2–3 порядка величины и к увеличению абсолютной чувствительности легированной пленки в 40–50 раз относительно нелегированной. В то же время следует отметить, что относительная чувствительность легированных кислородом пленок в 2–3 раза меньше, чем для нелегированных. Результаты исследований представлены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Изменение чувствительности пленок CuPcCl к H_2S при имплантации ионов кислорода энергией 3 кэВ

Тип иона	Энергия иона, кэВ	Доза облучения, см^{-2}	Абсолютная чувствительность, нА		Относительная чувствительность	
			до	после	до	после
O^+	3	10^{14}	2,72	1,03	4,2	1,9
		$4,6 \cdot 10^{15}$	1,92	71,5	3,7	1,5
		$6,9 \cdot 10^{15}$	3,20	147,0	3,6	1,2
		$9,2 \cdot 10^{15}$	5,07	67,9	3,6	1,1

Результаты исследований по измерению чувствительности легированных металлами пленок CuPcCl к H_2S показывают, что использование больших энергий (15–20 кэВ) и доз из диапазона $5 \cdot 10^{14}$ – 10^{15} см^{-2} позволяет повысить в сотни раз абсолютную чувствительность пленок CuPcCl к H_2S , однако относительная чувствительность при этом уменьшается в 2–3 раза. Ионное легирование металлами с использованием относительно малых энергий (10 кэВ) и доз приводит к увеличению абсолютной чувствительности, которое сопровождается и увеличением относительной чувствительности. Результаты исследований представлены в табл. 5.4.

Таким образом, в зависимости от основной цели ионно-лучевой модификации: увеличения относительной чувствительности, увеличения абсолютной чувствительности либо повышения стабильности электрофизических свойств, необходимо осуществ-

лять не только выбор оптимального типа иона, но и оптимальных значений энергии пучка и дозы облучения для каждого конкретного фталоцианина. Так, анализ экспериментальных результатов исследования электрофизических и сенсорных свойств CuPcCl, легированного ионами кислорода, показывает, что эффективность стабилизации электропроводности возрастает при увеличении дозы облучения и максимальна при дозе $(0,9-1,0) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. При имплантации ионов металлов в CuPcCl с целью стабилизации электропроводности и одновременного повышения абсолютной чувствительности к H_2S необходимо использование ионов платины с энергией 15–20 кэВ и дозами облучения больше $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Если же основной целью является увеличение относительной чувствительности пленок CuPcCl к H_2S , то оптимальным является легирование с использованием ионов платины с энергией 10 кэВ при дозах облучения $10^{14}-5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Таблица 5.4

**Изменение чувствительности пленок
CuPcCl к H_2S при имплантации ионов платины
в интервале энергий 10–20 кэВ**

Тип иона	Энергия иона, кэВ	Доза облучения, см^{-2}	Абсолютная чувствительность, нА		Относительная чувствительность	
			до	после	до	после
Pt ⁺	10	$0,5 \cdot 10^{15}$	1,72	130	3,2	7,5
		10^{15}	3,92	3000	4,7	6,2
	15	$0,5 \cdot 10^{15}$	2,20	615	3,8	1,35
		10^{15}	3,07	$1,6 \cdot 10^3$	4,6	1,53
	20	$0,5 \cdot 10^{15}$	7,89	1080	4,5	1,72
		10^{15}	9,07	$3,7 \cdot 10^5$	5,9	1,95

Рассмотрим теперь вопрос о релаксации электрофизических и, соответственно, сенсорных свойств фталоцианиновых пленок после ионной имплантации, что определяет стабильность адсорбционно-резистивного отклика этих пленок.

На рис. 5.14 представлена зависимость относительной чувствительности пленки CuPc, легированной ионами Pt⁺ энергией 15 кэВ и дозой 10^{14} см^{-2} , к NO_2 от времени после ионной имплантации.

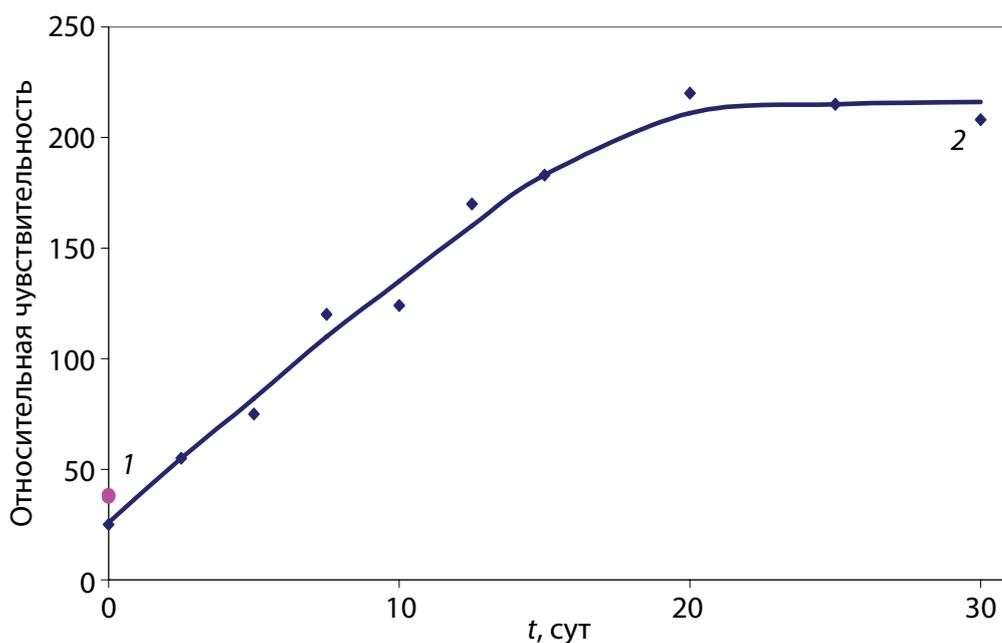


Рис. 5.14. Изменение со временем относительной чувствительности пленки CuPc к NO₂, легированной ионами Pt⁺ энергией 15 кэВ (доза облучения 10¹⁴ см⁻²):
 1 – чувствительность исходной пленки;
 2 – чувствительность ионно-легированной пленки

Полученные результаты показывают, что непосредственно после облучения относительная чувствительность ионно-легированной пленки к газовому воздействию становится меньше, чем у нелегированной. Затем в течение промежутка времени, составляющего 15–20 сут, наблюдается монотонное нарастание относительной чувствительности, которая достигает стационарного значения, после чего остается постоянной в течение всего времени исследования. Такое поведение чувствительности свидетельствует о том, что ионно-лучевое модифицирование стабилизирует адсорбционно-резистивные характеристики сенсорных слоев на основе фталоцианинов.

5.3. СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИН – ПОЛИМЕР _____

Как уже отмечалось ранее, адсорбционно-резистивные газовые сенсоры представляют собой пленки материалов, изменяю-

щих свою проводимость под воздействием окружающей газовой среды. В зависимости от конкретных задач такие пленки должны удовлетворять определенным требованиям, связанным с чувствительностью, селективностью и быстродействием.

Наиболее распространенными материалами для адсорбционно-резистивных сенсоров являются оксиды металлов, отличающиеся относительно высокой чувствительностью и достаточно высоким быстродействием. К недостаткам металлооксидных материалов можно отнести отсутствие селективности и недостаточно высокую чувствительность при регистрации малых концентраций газов, а также высокие (свыше 300°C) рабочие температуры, приводящие к повышенному энергопотреблению сенсора.

Сенсорные слои материалов фталоцианинового ряда отличаются селективностью и относительно высокой чувствительностью, а также невысокими рабочими температурами (до 160°C), обеспечивающими энергетическую экономичность сенсора. Недостатки сенсоров на основе фталоцианинов: невысокая чувствительность при регистрации малых концентраций газов и низкое быстродействие.

При оптимизации параметров газовых сенсоров следует учитывать, что изменение характеристик материала чувствительного слоя может различным образом влиять на такие основные параметры, как чувствительность, быстродействие, селективность, рабочую температуру, величину энергопотребления. Выбор параметров для оптимизации определяется конкретным практическим назначением сенсора. В данном разделе будут рассмотрены принципы увеличения чувствительности сенсора оксидов азота в воздухе на основе нанокластеров фталоцианина меди, диспергированных в газопроницаемую матрицу полистирола.

Качественное описание адсорбционно-резистивного отклика в подобной системе сводится к следующему. Высокопроводящей составляющей нанокомпозита является фталоцианин меди, значит нанокластеры фталоцианина меди должны образовывать в матрице полимера бесконечный связный кластер. Следовательно, концентрация фталоцианина в полимере должна быть не ниже классического порога протекания. Матрица, как указывалось выше, должна быть газопроницаемой, что и определило выбор полистирола как полимера для подобной матрицы.

С другой стороны, диспергирование газочувствительного фталоцианина в инертной матрице облегчает доступ молекулам

регистрируемого газа к активным центрам – в данном случае нанокластерам фталоцианина. С этой точки зрения адсорбционно-резистивный отклик композита должен быть тем выше, чем ниже концентрация фталоцианина в нанокompозите.

Таким образом, оптимальным с точки зрения чувствительности представляется нанокompозит фталоцианин меди – полистирол с концентрацией фталоцианина, близкой к классическому порогу протекания, но несколько превышающей его.

Соответствующие экспериментальные данные представлены на рис. 5.15.

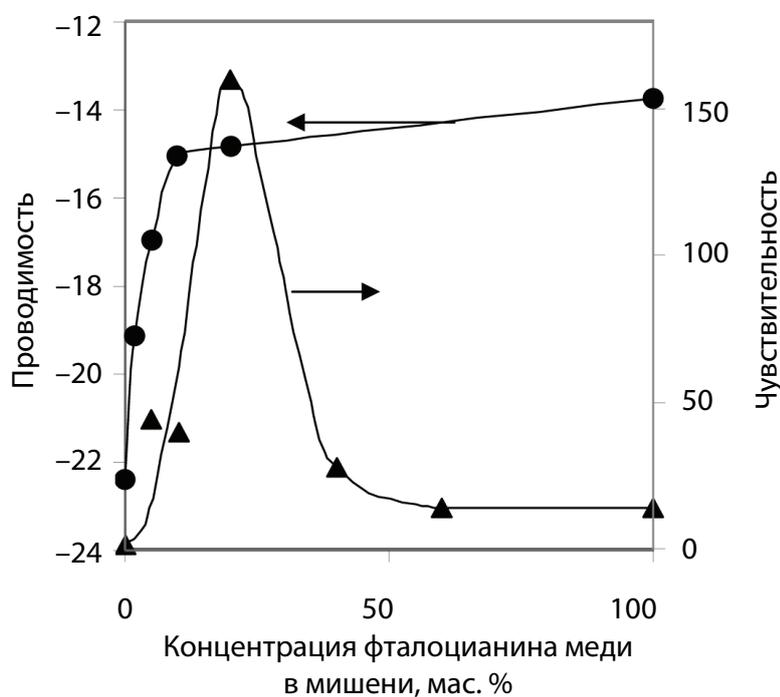


Рис. 5.15. Зависимость проводимости и чувствительности к оксидам азота пленки полимерного нанокompозита фталоцианин меди – полистирол от концентрации фталоцианина в композите

Действительно, как показывает рис. 5.15, диспергирование нанокластеров фталоцианина меди в полистирол монотонно уменьшает проводимость нанокompозита по мере уменьшения в нем концентрации фталоцианина, а затем наблюдается резкое падение проводимости, соответствующее разрыву бесконечного кластера. Чувствительность же по мере уменьшения концентрации фталоцианина увеличивается, достигает максимума в окрестности порога перколяции и затем резко падает.

Рис. 5.16 показывает кинетику сенсорного отклика датчика оксидов азота на основе нанокompозита фталоцианин меди – полистирол с оптимальной концентрацией фталоцианина при различных температурах сенсора.

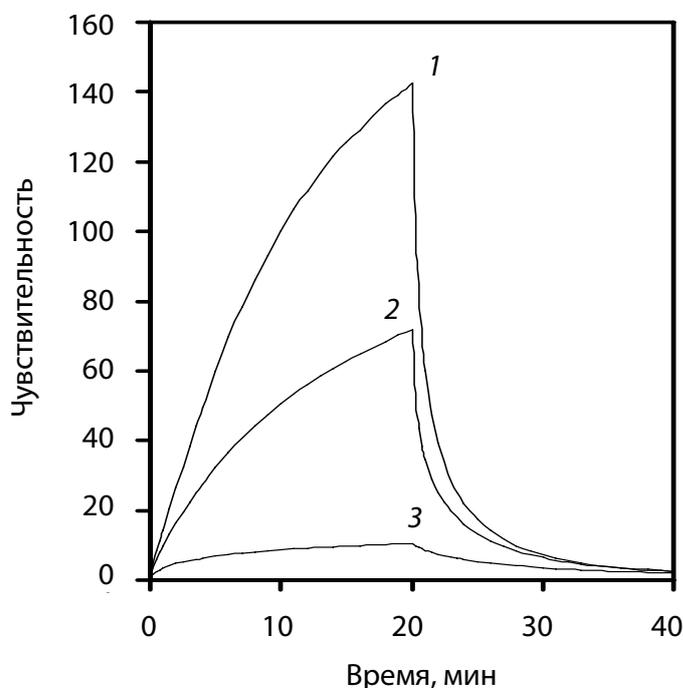


Рис. 5.16. Кинетика отклика газодатчика на диоксид азота при температурах, °С: 1 – 120; 2 – 150; 3 – 200

Таким образом, как ионная имплантация в однокомпонентные пленки фталоцианинов, так и формирование композитных наноструктур фталоцианин – полимер позволяют создавать газодатчики с улучшенными характеристиками, в первую очередь такими, как чувствительность и быстродействие. На рис. 5.17 представлены прототипы датчиков сероводорода и оксидов азота и на основе однокомпонентных пленок фталоцианинов, модифицированных методом ионной имплантации, а на рис. 5.18 – прототипы датчиков диоксида азота на основе композитных пленок фталоцианин меди – полистирол.

Подводя итоги, следует отметить, что разработанные методы модифицирования пленок органических полупроводников, в частности металлокомплексов фталоцианинов, основаны на представлениях о прыжковой проводимости органических полупроводников, в том числе на тех теоретических и экспериментальных

результатах, которые изложены в данной работе. Эти представления позволяют целенаправленно искать новые и оптимизировать известные материалы для практических нужд органической электроники в целом и газовой сенсорики в частности.

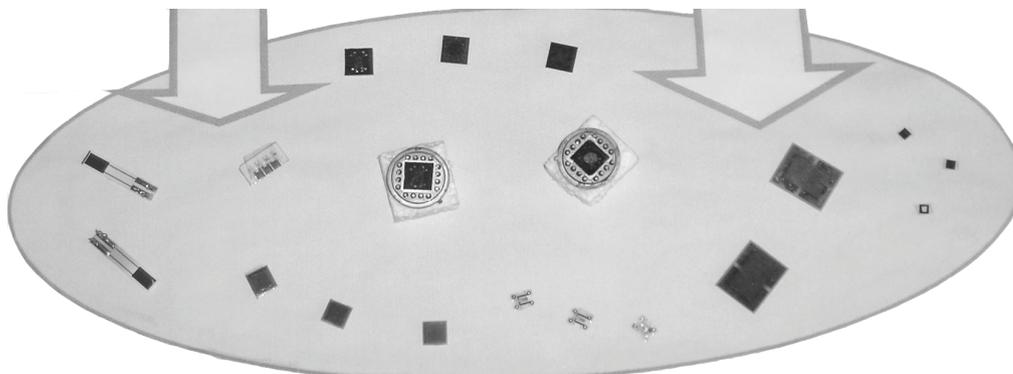


Рис. 5.17. Прототипы сенсоров сероводорода и оксидов азота на основе однокомпонентных пленок фталоцианинов, модифицированных методом ионной имплантации



Рис. 5.18. Прототипы сенсоров диоксида азота на основе композитных пленок фталоцианин меди – полистирол в корпусах, адаптированных к газоаналитической аппаратуре производства предприятий: ГП «Сенсор» (Минск, Беларусь) – слева; «Импульс» (Нижний Новгород, Россия) – справа сверху; «Аналитприбор» (Смоленск, Россия) – справа внизу

Что касается предложенных здесь применений для газовых сенсоров, то суть их в рамках данной работы достаточно ясна.

Ионная имплантация создает в приповерхностном слое модифицируемых материалов систему примесных центров локализа-

ции, которые могут обеспечивать прыжковый электроперенос при меньших концентрациях, чем собственные центры локализации, увеличивая тем самым изменение удельной проводимости приповерхностного слоя при адсорбции регистрируемого газа.

В свою очередь, диспергирование нанокластеров фталоцианина в газопроницаемую полимерную матрицу позволяет увеличить доступную для взаимодействия с регистрируемым газом эффективную площадь чувствительной поверхности при одновременном увеличении скорости десорбционных процессов, тем самым обеспечивая одновременное повышение как чувствительности, так и быстродействия сенсора. В частности, диспергирование фталоцианина меди в газопроницаемую матрицу полистирола при оптимизации состава и параметров термообработки пленок повышает сенсорный отклик на диоксид азота в 14 раз при одновременном увеличении быстродействия в 7 раз по сравнению с одноконпонентными пленками фталоцианина меди. Отметим также, что формирование композитных пленок на основе фталоцианинов химическими методами представляется невозможным ввиду практической нерастворимости как самого фталоцианина, так и его металлокомплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kronig, R. de L. Quantum mechanics of electrons in crystal lattices / R. de L. Kronig, W. G. Penney // Proc. R. Soc. Lond. – 1931. – Vol. A130. – P. 1330–1347.
2. Anderson, P. W. Absence of diffusion in certain random lattice / P. W. Anderson // Phys. Rev. – 1958. – Vol. 109, no. 5. – P. 1492–1505.
3. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах: в 2 т. / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.: Мир, 1982. – Т. 1. – 368 с.
4. Лифшиц, И. М. О структуре энергетического спектра и квантовых состояниях неупорядоченных конденсированных систем / И. М. Лифшиц // Успехи физ. наук. – 1964. – Т. 83, № 4. – С. 617–663.
5. Hung, C. S. Resistivity and Hall effect of germanium at low temperatures / C. S. Hung, J. R. Gliessman // Phys. Rev. – 1954. – Vol. 96, no. 5. – P. 1226–1236.
6. Miller, A. Impurity conduction at low concentrations / A. Miller, E. Abrahams // Phys. Rev. – 1960. – Vol. 120, no. 3. – P. 745–755.
7. Kubo, R. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems / R. Kubo // J. Phys. Soc. Jpn. – 1957. – Vol. 12. – P. 570–586.
8. Маделунг, О. Физика твердого тела. Локализованные состояния / О. Маделунг. – М.: Наука, 1985. – 184 с.
9. Pfister, G. Dispersive (non-Gaussian) transient transport in disordered solids / G. Pfister, H. Sher // Adv. Phys. – 1978. – Vol. 27, no. 5. – P. 747–798.
10. Eley, D. D. The semiconductivity of organic substances / D. D. Eley, G. D. Parfitt // Trans. Faraday Soc. Part 2. – 1955. – Vol. 51. – P. 1529–1539.
11. Eley, D. D. Semiconductivity of organic substances. – The polyamides / D. D. Eley, D. I. Spivey // Trans. Faraday Soc. Part 7. – 1961. – Vol. 57. – P. 2280–2287.
12. Park, Y. Tunnel hopping conductivity of an amorphous film / Y. Park // Sol. State Comm. – 2000. – Vol. 115. – P. 281–285.
13. Broadbent, S. R. Percolation processes. I. Crystals and mazes / S. R. Broadbent, J. M. Hammersley // Proc. Camb. Phil. Soc. – 1957. – Vol. 53. – P. 629–641.

14. Почтенный, А. Е. О возможности описания прыжковой проводимости как процесса изоэнергетического туннелирования / А. Е. Почтенный // Органические полупроводниковые материалы: сб. ст. / Пермский гос. ун-т; под ред. И. Г. Шапошникова. – Пермь, 1990. – С. 4–9.

15. Шкловский, Б. И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. – М.: Наука, 1979. – 416 с.

16. Ридли, Б. Квантовые процессы в полупроводниках / Б. Ридли. – М.: Мир, 1986. – 304 с.

17. Ландау, Л. Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1974. – 752 с.

18. Fritzsche, H. Resistivity and Hall coefficient of antimony-doped germanium at low temperatures / H. Fritzsche // J. Phys. Chem. Solids. – 1958. – Vol. 6, no. 1. – P. 69–80.

19. Fritzsche, H. Electrical properties of germanium semiconductors at low temperatures / H. Fritzsche // Phys. Rev. – 1955. – Vol. 99, no. 2. – P. 406–419.

20. Rollin, B. V. Impurity conduction in copper doped germanium / B. V. Rollin, J. P. Russel // Proc. Phys. Soc. – 1963. – Vol. 81. – P. 571–577.

21. Fritzsche, H. Impurity conduction in transmutation-doped p-type germanium / H. Fritzsche, M. Cuevas // Phys. Rev. – 1960. – Vol. 119, no. 4. – P. 1238–1245.

22. Шкловский, Б. И. Прыжковая проводимость германия / Б. И. Шкловский, И. С. Шлимак // ФТП. – 1972. – Т. 6, № 1. – С. 129–134.

23. Knotek, M. L. High-field magnetoresistance of hopping transport in the disordered impurity system of transmutation-doped Ge / M. L. Knotek // Phys. Rev. – 1977. – Vol. B16, no. 6. – P. 2629–2641.

24. Ray, R. K. Impurity conduction in silicon / R. K. Ray, H. Y. Fan // Phys. Rev. – 1961. – Vol. 121, no. 3. – P. 768–779.

25. Oliver, D. J. Electrical properties of n-type gallium arsenide / D. J. Oliver // Phys. Rev. – 1962. – Vol. 127, no. 4. – P. 1045–1052.

26. Eddolls, D. V. Electrical properties of n-type epitaxial gallium arsenide / D. V. Eddolls // Phys. Stat. Sol. – 1966. – Vol. 17. – P. 67–76.

27. Емельяненко, О. В. Проводимость по примесям в n-GaAs / О. В. Емельяненко [и др.] // ФТП. – 1973. – Т. 7, № 10. – С. 1919–1924.

28. Емельяненко, О. В. Прыжковая проводимость по примесям в n-InP / О. В. Емельяненко [и др.] // ФТП. – 1975. – Т. 9, № 3. – С. 503–507.
29. Почтенный, А. Е. О туннелировании электронов в слабо разупорядоченных системах с прыжковой проводимостью / А. Е. Почтенный, Э. И. Волмянский // Доклады АН БССР. – 1989. – Т. 33, № 5. – С. 411–413.
30. Фреман, Н. ВКБ-приближение / Н. Фреман, П. У. Фреман. – М.: Мир, 1967. – 168 с.
31. Почтенный, А. Е. О влиянии ионно-имплантированных примесей на электропроводность некристаллических веществ / А. Е. Почтенный, Э. В. Ратников // Доклады АН БССР. – 1981. – Т. 25, № 3. – С. 225–227.
32. Почтенный, А. Е. О радиусе локализации электронов в органических материалах / А. Е. Почтенный, Я. А. Фель // Физика твердого тела. – 1989. – Т. 31, № 1. – С. 284–286.
33. Шкловский, Б. И. Энергия активации прыжковой проводимости / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, И. А. Янчев // Письма в ЖЭТФ. – 1971. – Т. 14, № 5. – С. 348–351.
34. Почтенный, А. Е. О концентрационной зависимости энергии активации прыжковой проводимости / А. Е. Почтенный // Доклады АН БССР. – 1989. – Т. 33, № 7. – С. 617–620.
35. Мисевич, А. В. Концентрационные зависимости энергии активации прыжковой проводимости в различных приближениях плотности состояний / А. В. Мисевич, А. Е. Почтенный // Труды БГТУ. – 2012. – № 6: Физ.-мат. науки и информатика. – С. 75–77.
36. Поуп, М. Электронные процессы в органических кристаллах: в 2 т. / М. Поуп, Ч. Свенберг. – М.: Мир, 1985. – Т. 2. – 462 с.
37. Ламперт, М. Инжекционные токи в твердых телах / М. Ламперт, П. Марк. – М.: Мир, 1973. – 416 с.
38. Rose, A. Space-Charge-Limited Currents in Solids / A. Rose // Phys. Rev. – 1955. – Vol. 97. – P. 1538–1546.
39. Ильюшонок, И. П. Инжекция как механизм генерации носителей заряда в полимерных диэлектриках / И. П. Ильюшонок, А. Е. Почтенный // Доклады АН БССР. – 1989. – Т. 33, № 4. – С. 318–320.
40. Penwell, R. C. Poly(*N*-vinylcarbazole): A selective review of its polymerization, structure, properties, and electrical characteristics / R. C. Penwell, B. N. Ganguly, T. W. Smith // J. Polym. Sci: Macromolecular Reviews. – 1978. – Vol. 13. – P. 63–160.

41. Почтенный, А. Е. Экспериментальное определение плотности электронных состояний в ионно-легированном родамине / А. Е. Почтенный, И. П. Ильюшонок // Тез. докладов XIV межвузовского семинара по органическим полупроводникам, Горький, 22–25 сент. 1990 г. / НИИ Химии при ГГУ; редкол.: Л. Г. Пахомов (отв. ред.) [и др.]. – Горький, 1990. – С. 18.

42. Почтенный, А. Е. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца / А. Е. Почтенный, А. В. Мисевич // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, № 1. – С. 56–61.

43. Буренков, А. Ф. О проводимости приповерхностных ионно-легированных слоев органических материалов / А. Ф. Буренков, И. П. Ильюшонок, А. Е. Почтенный // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1990. – № 6. – С. 123–127.

44. Ильюшонок, И. П. Электрофизические свойства ионно-легированных пленок хлорзамещенного фталоцианина меди / И. П. Ильюшонок, А. Е. Почтенный, В. К. Долгий // Вакуумная техника и технология. – 1993. – Т. 3, № 5/6. – С. 48–51.

45. Почтенный, А. Е. Сенсорные слои органических и металлооксидных полупроводников, полученные и модифицированные вакуумными методами / А. Е. Почтенный [и др.] // Вестник БГУ. Сер. 2. – 1996. – № 1. – С. 18–23.

46. Pochtenny, A. E. The modified metallophthalocyanines: electron transport mechanism and gas sensing properties / A. E. Pochtenny [et al.] // Electron Technology. – 2000. – Vol. 33, no. 1/2. – P. 145–152.

47. Источник ионов металлов: а. с. 1625258 СССР, МКИ³ H01J37/02 / И. М. Белый, В. Ф. Бочаров, В. В. Поплавский, А. Е. Почтенный, Э. В. Ратников; заявка № 4684104/25; заявл. 30. 03. 89; опубл. // Бюллетень изобретений. – 1990. – № 2. – С. 19.

48. Почтенный, А. Е. 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.

49. Meyer, W. A relation between the energy constant ε and the quantity constant a in the conductivity-temperature formula for oxide / W. Meyer, H. Neldel // Zeitschrift fur Technische Physik. – 1937. – Vol. 18. – P. 588–593.

50. Cardew, M. The semiconductivity of organic substances. Part. 3. – Haemoglobin and some amino acids / M. Cardew, D. Eley // Disc. Faraday Soc. – 1959. – No. 27. – P. 115–128.

51. Балабанов, Е. И. Электропроводность полимеров с сопряженными связями / Е. И. Балабанов [и др.] // Докл. АН СССР. – 1960. – Т. 134, № 5. – С. 1123–1126.

52. Почтенный, А. Е. О природе компенсационного эффекта в полимерах / А. Е. Почтенный, Э. В. Ратников // Доклады АН БССР. – 1981. – Т. 25, № 10. – С. 896–898.

53. Почтенный, А. Е. О радиусе локализации электронов в органических материалах / А. Е. Почтенный, Я. А. Фель // Физика твердого тела. – 1989. – Т. 31, № 1. – С. 284–286.

54. Фель, Я. А. Влияние сорбции аммиака на температурную зависимость электропроводности акридинового красителя / Я. А. Фель, А. Е. Почтенный, Л. Г. Пахомов, И. П. Ильющенок // Весці АН БССР. Сер. фіз.-энергет. навук. – 1991. – № 2. – С. 58–60.

55. Почтенный, А. Е. Композиционные сенсорные пленки фталоцианина меди – полимер, синтезированные в плазме / А. Е. Почтенный, Д. И. Сагайдак, Г. Г. Федорук // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1997. – Т. 39, № 7. – С. 1199–1205.

56. Кухто, А. В. Электрофизические и люминесцентные свойства нафталимидсодержащего дендримера полиамидоамина / А. В. Кухто, Э. Э. Колесник, А. Н. Лаппо, А. Е. Почтенный, И. К. Грабчев // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – Вып. 12. – С. 2229–2232.

57. Почтенный, А. Е. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок N,N-диметилдиимида перилентетракарбонной кислоты / А. Е. Почтенный, А. Н. Лаппо // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31, № 2. – С. 34–40.

58. Fedoruk, G. G. Electrical and gas sensing properties of copper phthalocyanine – polymer composites / G. G. Fedoruk, D. I Sagaidak, A. V. Misevich, A. E. Pochtenny // Sensors and actuators. – 1998. – Vol. B48. – P. 351–355.

59. Почтенный, А. Е. Адсорбционно-резистивные свойства фталоцианина меди, диспергированного в полимерную матрицу / А. Е. Почтенный [и др.] // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40, № 4. – С. 773–775.

60. Мисевич, А. В. Электрофизические и сенсорные свойства тонких пленок фталоцианина меди / А. В. Мисевич, А. Е. Почтенный // Весці НАНБ. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 1999. – № 2. – С. 14–18.

61. Fedoruk, G. G. Structure and adsorption-resistive properties of copper phthalocyanine – polymer thin films / G. G. Fedoruk, O. E. Ка-

rapetyan, A. E. Pochtenny, D. I. Sagaydak, B. G. Shulitzki // *Electron Technology*. – 2000. – Vol. 33, no. 1/2. – P. 153–156.

62. 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.

63. Kukhta, A. V. Optical and electrophysical properties of sulfur containing metal free phthalocyanine / A. V. Kukhta, E. E. Kolesnik, I. N. Kukhta, A. E. Pochtenny, V. K. Dolgiy, G. A. Mousdis and N. Psaroudakis // *Synthetic Metals*. – 2010. – Vol. 160, no. 21–22. – P. 2361–2365.

64. Кухто, А. В. Оптические и электрофизические свойства нанокompозитов на основе PEDOT:PSS и наночастиц золота / серебра / А. В. Кухто, А. Е. Почтенный, А. В. Мисевич, И. Н. Кухто, Е. М. Семенова, С. А. Воробьева, Е. Sarantopoulou // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56, вып. 4. – С. 794–801.

65. Почтенный, А. Е. Проводимость композитных пленок фталоцианин меди – полистирол в присутствии адсорбированного кислорода / А. Е. Почтенный, А. В. Мисевич, В. К. Долгий // *Журн. техн. физики*. – 2014. – Т. 84. – Вып. 9. – С. 139–142.

66. Симон, Ж. Молекулярные полупроводники / Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре. – М.: Мир, 1988. – 342 с.

67. Wright, J. D. Gas adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties / J. D. Wright // *Progr. Surf. Sci.* – 1989. – Vol. 31. – P. 1–60.

68. Долгий, В. К. Влияние адсорбированного кислорода на электрические свойства пленок производных фталоцианина / В. К. Долгий, А. Е. Почтенный, А. В. Мисевич, И. П. Ильюшонок // *Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ.* – Вып. XVIII. – 2010. – С. 78–81.

69. Pochtenny, A. E. Photoassisted scanning tunneling microscopy / spectroscopy of copper and lead phthalocyanine thin films / A. E. Pochtenny [et al.] // *Physics of Low Dimensional Structures*. – 2001. – Vol. 3/4. – P. 109–116.

70. Лаппо, А. Н. Структура и электрофизические свойства тонких лазерно-напыленных пленок N,N-диметилдиимида перилентетракарбоновой кислоты / А. Н. Лаппо, А. В. Мисевич, А. Е. Почтенный, О. М. Стукалов // *Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ.* – Вып. X. – 2002. – С. 85–90.

71. Лаппо, А. Н. Морфология и электрофизические свойства тонких лазерно-напыленных пленок диангидрида перилентетракарбоновой кислоты / А. Н. Лаппо, А. В. Мисевич, А. Е. Почтенный, О. М. Стукалов // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. – Вып. XI. – 2003. – С. 124–127.

72. Stukalov, O. M. SPM investigations of phase distribution in phthalocyanine-perylene composite films / O. M. Stukalov, A. V. Misevich, A. E. Pochtenny, V. L. Mironov, B. A. Gribkov, S. V. Gaponov // Physics of Low Dimensional Structures. – 2003. – Vol. 3/4. – P. 197–202.

73. Стукалов, О. М. Атомно-силовая микроскопия тонких сенсорных пленок композита фталоцианин меди – полистирол / О. М. Стукалов, А. В. Мисевич, А. Е. Почтенный, М. О. Галлямов, И. В. Ялинский // Поверхность. Нейтронографические и синхротронные исследования. – 2000. – № 11. – С. 94–96.

74. Stukalov, O. M. Influence of thickness, composition, substrate and annealing conditions on morphology of nanostructured copper phthalocyanine based films / O. M. Stukalov, A. E. Pochtenny, A. V. Misevich // Physics of Low Dimensional Structures. – 2001. – Vol. 3/4. – P. 205–215.

75. Красовский, А. М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме / А. М. Красовский, Е. М. Толстопятов. – Минск: Наука и техника, 1989. – 181 с.

76. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – М.: Техносфера, 2005. – 144 с.

77. Pochtenny, A. E. Theory of STM/STS of thin organic films / A. E. Pochtenny, I. P. Ilyushonok, O. M. Stukalov // Scanning Probe Microscopy-2004: Proc. Int. Workshop, N. Novgorod, Russia, 2–6 May 2004 / Institute for Physics of Microstructures RAS. – N. Novgorod, 2004. – P. 43–45.

78. Pochtenny, A. E. Photoassisted scanning tunneling microscopy of Me-LPPP and MEH PPV based nanocomposite films / A. E. Pochtenny [et al.] // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes to Nanomeeting'2009 / Eds. V. E. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin. – New Jersey: World Scientific, 2009. – P. 232–235.

79. Почтенный, А. Е. Исследование тонкопленочных структур на основе фталоцианина меди и производных перилена методами

фотоассистированной электросиловой микроскопии Кельвина и сканирующей туннельной спектроскопии / А. Е. Почтенный [и др.] // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 8-й Международн. конф., Минск, 23–25 сент. 2009 г. / Белорусский государственный университет; редкол.: В. М. Анищик (отв. ред) [и др]. – Минск: Издательский центр БГУ, 2009. – С. 348–350.

80. Stukalov, O. M. Application of photoassisted STM for investigation of local photoconductivity of thin phthalocyanine films / O. M. Stukalov, A. E. Pochtenny, V. L. Mironov, S. V. Gaponov, D. G. Volgyna // *Physics of Low Dimensional Structures*. – 2002. – Vol. 5/6. – P. 121–127.

81. Pochtenny, A. E. Influence of local resistance on STM characterization of phthalocyanine films / A. E. Pochtenny, O. M. Stukalov // *Physics of Low Dimensional Structures*. – 2002. – Vol. 5/6. – P. 129–135.

82. Pochtenny, A. E. Gas sensor based on modified phthalocyanine thin films / A. E. Pochtenny, I. P. Ilyushonok, V. K. Dolgij // 25 Exhibition Congress Int. Meeting on Chemical Engineering (Achema-97), Frankfurt am Main, Germany, June 09–14, 1997. – P. 92.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ ПРЫЖКОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ	4
1.1. Общие представления о прыжковой проводимости ...	4
1.1.1. Локализация электронных состояний	4
1.1.2. Прыжковая проводимость и сетка сопротивлений Миллера – Абрахамса	7
1.2. Основные теоретические модели	9
1.2.1. Формулы Кубо и Кубо – Гринвуда	9
1.2.2. Модель дисперсионного переноса	9
1.2.3. Туннельная модель Эли	10
1.2.4. Теория протекания	10
1.3. Модель нерезонансного туннелирования	13
1.3.1. Принципы описания прыжковой проводимости в рамках туннельной модели	13
1.3.2. δ -Приближение: предэкспоненциальный множитель, температурная и концентрационная зависимости прыжковой проводимости	18
1.3.3. Вероятность туннелирования при малых длинах прыжка и применимость квазиклассического приближения	23
1.3.4. Линейное приближение плотности состояний: концентрационная зависимость энергии активации проводимости	28
1.3.5. Гауссова плотность состояний: температурная зависимость энергии активации проводимости	33
1.3.6. Инжекция заряда в органические материалы	35
1.3.7. Изменение энергии активации проводимости органических материалов во внешнем электрическом поле	38
1.3.8. Проводимость в материале с примесями	43
2. ПРОВОДИМОСТЬ ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ ПОЛИМЕРНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	46
2.1. Методика ионного легирования органических пленок	46
2.2. Электрофизические свойства ионно-легированных полимерных пленок	50

2.3. Электрофизические свойства ионно-легированных пленок металлфталоцианинов	54
3. ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА НА ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ	61
3.1. Метод циклической термодесорбции	61
3.2. Влияние адсорбированного кислорода на электрические свойства пленок металлфталоцианинов	71
3.3. Влияние адсорбированного кислорода на электрические свойства полиамидамина	81
3.4. Влияние адсорбированного кислорода на электрические свойства пленок периленовых пигментов	86
3.5. Композитные пленки фталоцианин меди – полистирол	93
4. СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ПЛЕНОК ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ	115
4.1. Определение знака заряда носителей методами сканирующей зондовой микроскопии	115
4.2. Особенности СТМ высокоомных пленок	124
4.3. Фотоассистированная сканирующая туннельная микроскопия	129
5. СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ	137
5.1. Адсорбционно-резистивный эффект и проблема газовых сенсоров	137
5.2. Сенсорные свойства ионно-легированных пленок металлфталоцианинов	141
5.3. Сенсорные свойства композитных пленок фталоцианин – полимер	156
ЛИТЕРАТУРА	162

Научное издание

Почтенный Артём Евгеньевич

**ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ
НА ПОСТОЯННОМ ТОКЕ
В СОБСТВЕННЫХ И ПРИМЕСНЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ**

Монография

Редактор *Е. И. Гоман*

Компьютерная верстка *С. С. Белявская, О. Ю. Шантарович*

Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 25.01.2016. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 9,9. Уч.-изд. л. 10,3.
Тираж 100 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.