

УДК 539.213.2

**А. Е. Почтенный**, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ);  
**А. В. Мисевич**, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ); **В. К. Долгий**, ассистент (БГТУ)

### ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОВОДИМОСТИ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК PEDOT:PSS – МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ

Композитные пленки PEDOT:PSS (смесь поли-3,4-этилендиокситиофена и поли-4-стиролсульфоната) – золотые наночастицы были осаждены из раствора на поликоробовые подложки со встречно-штыревой системой электродов. Температурные зависимости проводимости пленок были измерены в вакууме при давлении  $10^{-2}$  Па методом циклической термодесорбции. Показано, что температурные зависимости проводимости являются нелинейными в координатах логарифма проводимости – обратная температура. Для объяснения полученных результатов была использована теоретическая модель двухуровневой прыжковой проводимости. Это позволило установить, что полученные экспериментальные данные удовлетворяют не закону Мотта (переменная длина прыжка), а прыжковой проводимости по двум типам центров локализации – собственным центрам композита и примесным центрам адсорбированного кислорода.

The composite films of PEDOT:PSS (mix of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(styrene-sulfonate)) – gold nanoparticles on the alumina substrates with interdigitale electrodes were prepared by spin coating. The temperature dependences of film conductivity were measured in  $10^{-2}$  Pa vacuum by cyclic thermal desorption method. It is observed, that the temperature dependences are non-linear in logarithm conductivity – inverse temperature coordinates. The two-level theoretical model of hopping conduction is used for description of measured data. The model describes the hopping conduction as the non-resonant electron tunneling through the two electron level systems with different radiuses of electron localization. It is shown, that the data are related not with the Mott law (variable range hopping), but with hopping conduction through the two types of localization centers – intrinsic centers and impurity centers of adsorbed oxygen.

**Введение.** При изучении температурных зависимостей проводимости органических полупроводников нередко отмечается отклонение полученных данных от линейности в координатах логарифма проводимости – обратная температура [1], иначе говоря, наблюдается зависимость энергии активации проводимости от температуры. В таких случаях температурная зависимость удельной проводимости  $\sigma$  аппроксимируется соотношением вида

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^n \right], \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $T_0$  – константа;  $T$  – абсолютная температура;  $n$  – показатель степени, меньший единицы. В случае, когда  $n = 1/4$ , выражение (1) называется законом Мотта, а его происхождение связывается обычно с реализацией проводимости с переменной длиной прыжка [2]. В частности, такой характер температурных зависимостей проводимости наблюдается для пленок на основе смеси поли-3,4-этилендиокситиофена и поли-4-стиролсульфоната (PEDOT:PSS). Однако возможны и другие механизмы, приводящие к зависимости энергии активации проводимости от температуры.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование температурных зависимостей проводимости пленок на основе PEDOT:PSS и интерпретация полученных данных с использованием модели примесной прыжковой проводимости.

**Основная часть.** Композитные пленки на основе PEDOT:PSS, содержащего наночастицы золота, были получены в НИИ прикладных химических проблем при Белорусском государственном университете методом осаждения из раствора на поликоробовые подложки, снабженные встречно-штыревой системой электродов. Температурные зависимости проводимости измерялись в вакууме при давлении  $10^{-2}$  Па с использованием метода циклической термодесорбции [3], который заключается в следующем. Проводимость исследуемых пленок зависит от концентрации адсорбированного кислорода, концентрация которого уменьшается при нагревании пленок. Нагревание образца в вакууме до определенной температуры задает в образце фиксированную концентрацию кислорода. Охлаждение образца в вакууме от этой температуры позволяет измерить температурную зависимость проводимости при неизменной концентрации кислорода в образце. Нагревание образца до все более высоких температур и измерение температурных зависимостей проводимости при охлаждении дает возможность получить набор температурных зависимостей проводимости, соответствующих различным концентрациям адсорбированного кислорода в одном и том же образце.

В результате измерений было установлено, что температурная зависимость проводимости композитных пленок не является линейной в координатах логарифма проводимости – обратная температура (рис. 1).

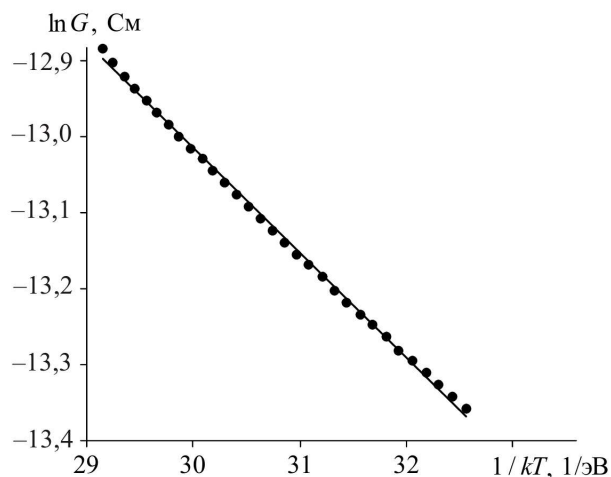


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости композитной пленки PEDOT:PSS + Au

На рис. 2 представлены значения достоверности аппроксимации полученных экспериментальных данных формулой (1) при различных значениях  $n$ . Как показывают имеющиеся результаты, достоверность такой аппроксимации увеличивается с уменьшением показателя  $n$ , при этом точного соответствия закону Мотта не наблюдается.

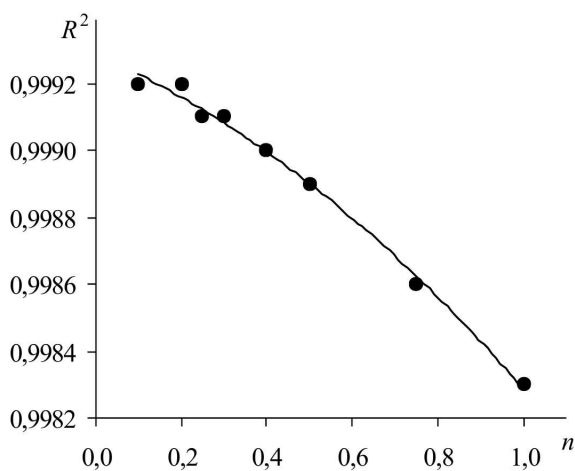


Рис. 2. Экспериментальная зависимость достоверности аппроксимации проводимости пленок PEDOT:PSS + Au формулой (1)

Поскольку адсорбированный атмосферный кислород влияет на проводимость пленок, полученные результаты могут быть объяснены в рамках модели примесной прыжковой проводимости. Действительно, если учесть, что в пленках PEDOT:PSS перенос электронов может осуществляться как по собственным с радиусом локализации  $a_1$ , так и по примесным с радиусом локализации  $a_2$  состояниям, причем  $a_2 < a_1$ . Такое соотношение между радиусами локализации обусловлено тем, что примесное состояние образуется при связывании молекул кислорода

молекулами полимера, в результате чего возникающее примесное состояние изымается из набора собственных электронных состояний и опускается ниже по шкале энергий.

Удельные проводимости  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , обусловленные каждой системой уровней, можно представить как

$$\sigma_1 = (\sigma_{03})_1 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_1 n_1^{1/3}} - \frac{E_{a1}}{kT}\right),$$

$$\sigma_2 = (\sigma_{03})_2 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_2 n_2^{1/3}} - \frac{E_{a2}}{kT}\right),$$
(2)

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

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

где  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная;  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость.

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

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

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

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

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

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

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

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

Величина туннельного множителя в этом случае рассчитывается по формуле

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

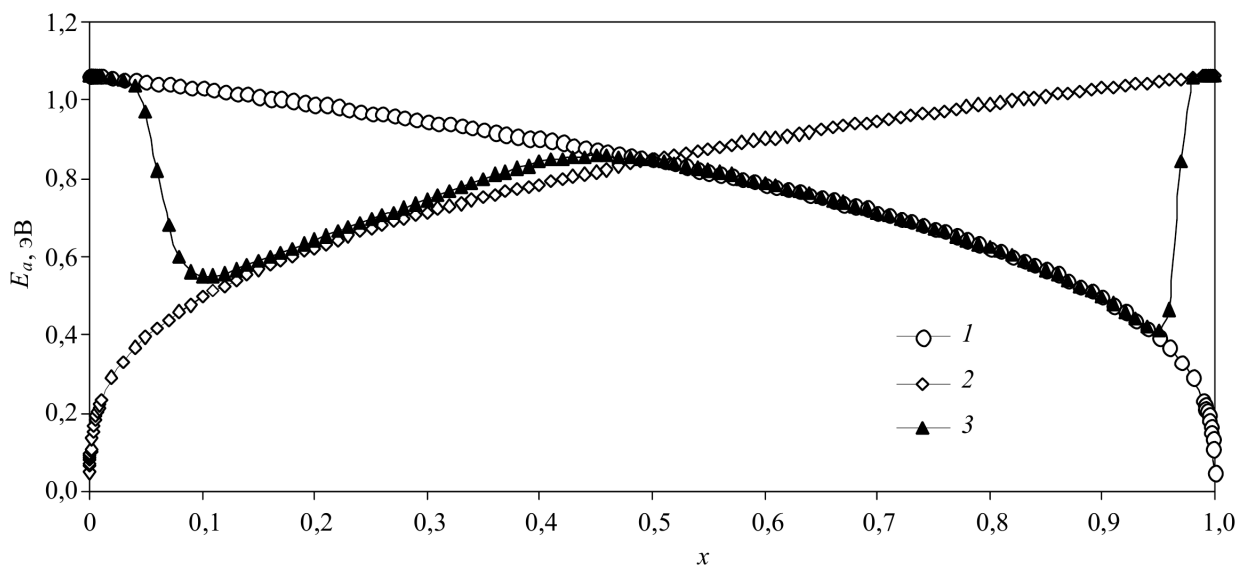


Рис. 3. Расчет энергии активации прыжковой проводимости:  
 1 – по собственным центрам локализации; 2 – по примесным центрам локализации;  
 3 – по совместной системе собственных и примесных центров локализации;  
 AB – переходный участок от собственной проводимости к примесной

Результат расчета зависимости энергии активации проводимости от относительной концентрации примеси (адсорбированного кислорода)  $x = n_2 / n$  по формулам (2)–(8) приведен на рис. 3. При расчетах использовались значения  $a_1 = 0,1$  нм,  $a_2 = 0,09$  нм,  $n = 2 \cdot 10^{27}$  м<sup>-3</sup>.

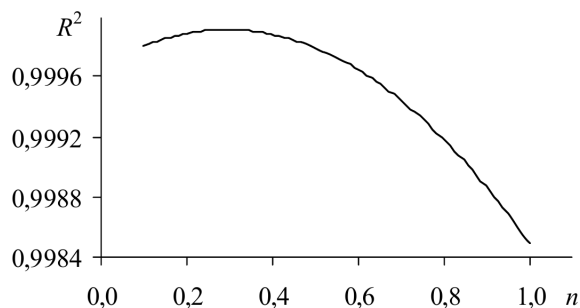


Рис. 4. Теоретическая зависимость достоверности аппроксимации проводимости формулой (1)

Поскольку соответствующая указанной концентрации центров локализации характерная длина прыжка составляет около 1 нм, при расчетах использовалось значение  $\epsilon = 1$ . Как показывает рис. 3, концентрационная зависимость энергии активации имеет переходный участок AB, на котором энергия активации определяется одновременно как собственными, так и примесными состояниями. При этом энергия активации проводимости является величиной, зависящей от температуры. При линеаризации расчетных данных в указанной области концентраций с использованием координат

логарифм проводимости – обратная температура в степени  $n$  при изменении  $n$  от 0,1 до 1 достоверность аппроксимации (коэффициент линейной корреляции) изменяется, как показано на рис. 4, что согласуется с поведением коэффициента корреляции при обработке экспериментальных данных.

**Закключение.** Таким образом, отклонение от линейности в координатах логарифм проводимости – обратная температура температурных зависимостей проводимости композитных пленок PEDOT:PSS – металлические наночастицы не связано с проводимостью, с переменной длиной прыжка и может быть объяснено тем, что проводимость осуществляется одновременно как по собственным электронным состояниям материала, так и по примесным состояниям адсорбированного атмосферного кислорода.

### Литература

1. Nardes, A. M. Anisotropic hopping conduction inspincoated PEDOT:PSS thin films / A. M. Nardes, M. Kemmerink, R. A. J. Janssen // *Phis. Rev. B.* – 2007. – Vol. 76, № 8. – P. 085208-1–085208-7.
2. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах. – М.: Мир, 1982. – 658 с.
3. 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.

Поступила 03.03.2011