

УДК 539.213.2

В. К. Долгий, ассистент (БГТУ); А. Е. Почтенный, вед. науч. сотрудник (БГТУ);
А. В. Мисевич, доцент (БГТУ); И. П. Ильюшонок, доцент (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ АДсорБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА

Экспериментально исследован механизм влияния адсорбированного кислорода на темновую проводимость пленок производных фталоцианина. Показано, что наблюдаемые закономерности влияния адсорбированного кислорода на электрические свойства пленок производных фталоцианина могут быть объяснены как качественно, так в ряде случаев и количественно при помощи теоретической модели прыжковой проводимости. В случае качественного совпадения может быть установлено, по каким электронным состояниям осуществляется электроперенос. В случае количественного совпадения могут быть определены микроскопические параметры электропереноса: радиусы локализации электронов и концентрации центров локализации.

The mechanism of influence of the adsorbed oxygen on conductivity thin films, derivatives phthalocyanine is experimentally investigated. It is shown, that experimentally observable laws of influence of the adsorbed oxygen on electric properties thin films, derivatives phthalocyanine can be explained as qualitatively, so in some cases and quantitatively by means of theoretical model of the two-level hopping conductivity. In case of qualitatively concurrence can be established, on what electronic conditions electrocarry is carried out. In case quantitatively concurrence microscopic parameters of electrocarry can be certain: radiuses of localization of electrons and concentration of the centres of localization.

Введение. Пленки на основе фталоцианинов представляют большой интерес для таких устройств органической электроники, как светоизлучающие диоды, солнечные батареи и газовые сенсоры [1–3]. На функционирование всех этих устройств, а именно на процессы переноса электронов в них, существенное влияние оказывает адсорбированный из атмосферы кислород. Недостаточное знание механизма влияния адсорбированного кислорода на электропроводность пленок производных фталоцианина сдерживает возможности прогнозирования и оптимизации свойств элементов органической электроники на основе этих материалов.

Поэтому целью данной работы является экспериментальное исследование механизма влияния адсорбированного кислорода на темновую проводимость пленок производных фталоцианина на постоянном токе, установлении закономерностей этого влияния и объяснение полученных результатов на основе теории прыжковой проводимости.

1. Методика эксперимента. Пленки безметалльного фталоцианина (Pc) толщиной 200 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, находящихся при комнатной температуре. Измерения проводимости и ее температурной зависимости в интервале температур 293–368 К осуществлялись методом вольтметра-амперметра в вакууме при давлении 10^{-1} Па.

Экспериментальное исследование микроскопических параметров прыжкового электропереноса

в пленках безметалльного фталоцианина проводилось с использованием метода циклической термодесорбции [4]. Как известно [2, 3], проводимость пленок фталоцианинов зависит от концентрации адсорбированного кислорода, которая в свою очередь уменьшается при нагревании образца. Нагревание образца в вакууме до фиксированной 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 от этих температур позволяет получить набор температурных зависимостей проводимости, соответствующих различным концентрациям адсорбированного кислорода в одном и том же образце. При этом зависимости измеряемого тока от приложенного напряжения подчинялись закону Ома, а проводимость G зависела от температуры T :

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

где G_0 – предэкспоненциальный (туннельный) множитель; E_a – энергия активации проводимости; k_B – постоянная Больцмана.

Измеренный набор температурных зависимостей позволил определить набор значений проводимости, туннельного множителя и энергии активации проводимости, соответствующих различным концентрациям адсорбированного кислорода.

2. Результаты и их обсуждение. В соответствии с моделью двухуровневого прыжкового

электропереноса [5, 6] проводимость осуществляется по двум параллельным каналам – собственным и примесным электронным состояниям с радиусами локализации соответственно a_1 и a_2 . В этом случае удельная проводимость

$$\sigma = (\sigma_{03})_1 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_1 n_1^{1/3}} - \frac{E_{a1}}{k_B T}\right) + (\sigma_{03})_2 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_2 n_2^{1/3}} - \frac{E_{a2}}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где

$$(\sigma_{03})_1 = \frac{0,64 \cdot 16e^2}{\pi \hbar a_1}, \quad (\sigma_{03})_2 = \frac{0,64 \cdot 16e^2}{\pi \hbar a_2} \quad (3)$$

– множители, зависящие от радиуса локализации [7]; α – перколяционная константа, равная 1,73 [8]; 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 [9]

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

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

При характерных для органических материалов малых значениях радиуса локализации и длины прыжка электронов следует использовать значение $\epsilon = 1$.

Поскольку примесные уровни образуются за счет отщепления от набора собственных уровней, концентрации центров локализации электронов в собственных и примесных состояниях связаны между собой выражением

$$n_1 + n_2 = n = \text{const.} \quad (5)$$

При этом температурная зависимость проводимости описывается соотношением (1), а наблюдаемая экспериментально энергия активации проводимости, входящая в это уравнение, и величина туннельного множителя вычисляются как

$$E_a = -\frac{\partial(\ln \sigma)}{\partial(1/k_B T)}, \quad \sigma_0 = \sigma \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (6)$$

Результаты расчетов по двухуровневой модели энергии активации проводимости и самой проводимости для вакуумно-осажденных пленок фталоцианина свинца приведены на рис. 1 и 2, где участок А–А – результаты расчета с учетом только собственных состояний, участок В–В – с учетом только примесных

состояний, а сплошная линия – расчет по формулам (1)–(6). При расчетах использовались значения концентрации центров локализации $n = 2,15 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ и радиуса локализации, соответствующего собственным состояниям, $a_1 = 0,425 \text{ нм}$. Первоначальное значение радиуса локализации a_2 , соответствующее примесным состояниям, было взято равным 0,27 нм, которое затем изменялось в пределах от 0,22 до 0,32 нм с интервалом 0,05 нм.

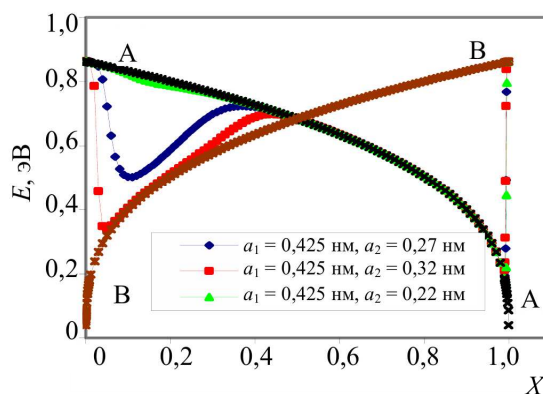


Рис. 1. Зависимость энергии активации проводимости от относительной концентрации примеси, рассчитанная по формулам (1)–(6)

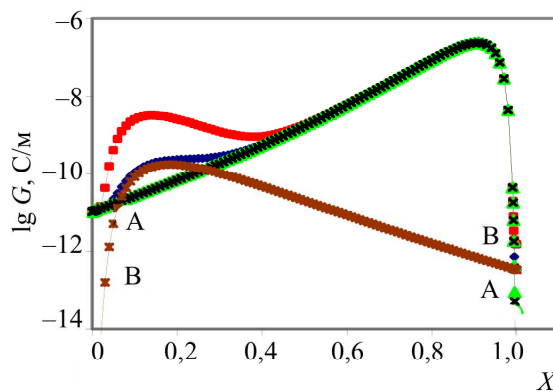


Рис. 2. Зависимость проводимости от относительной концентрации примеси, рассчитанная по формулам (1)–(6)

Как показывают рис. 1 и 2, при значении относительной концентрации $x > 0,5$, т. е. при высоких начальных концентрациях адсорбированного кислорода, проводимость и ее энергия активации, а также предэкспоненциальный множитель обусловлены переносом электронов по собственным состояниям. Десорбция кислорода уменьшает количество примесных состояний. При этом увеличивается количество собственных состояний, что приводит к возрастанию энергии активации проводимости (рис. 1) и предэкспоненциального множителя и уменьшению

проводимости (рис. 2). При значении относительной концентрации $x < 0,5$ происходит пере захват уровня Ферми примесными состояниями, которые и обеспечивают перенос электронов при дальнейшем уменьшении концентрации адсорбированного кислорода предположительно до величины $x = 0,02$, при которой вновь должен происходить переход от примесной проводимости к собственной.

При уменьшении радиуса локализации, соответствующего примесным состояниям, до значения $a_2 = 0,22$ нм, начиная от начальных концентраций адсорбированного кислорода, происходит постепенное увеличение энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя и уменьшение проводимости (рис. 1 и 2). При этом не наблюдается пере захват уровня Ферми примесными состояниями. Данные расчетов позволяют предположить, что чем меньше будет разница между значениями радиусов локализации a_1 и a_2 , соответствующих собственным и примесным состояниям, тем менее вероятен переход от собственной проводимости к примесной. В этом случае проводимость и ее энергия активации будут обусловлены переносом электронов только по собственным состояниям.

Для подтверждения или опровержения результатов, полученных путем теоретических расчетов, были использованы экспериментальные данные по фталоцианину свинца [5]. На рис. 3–5 приведены экспериментальная зависимость туннельного множителя от энергии активации проводимости и расчетные зависимости проводимости и энергии активации проводимости от относительной концентрации примеси. При расчетах использовались значения $n = 2,15 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, $a_1 = 0,425$ нм, $a_2 = 0,27$ нм, наилучшим образом описывающие экспериментальные данные.

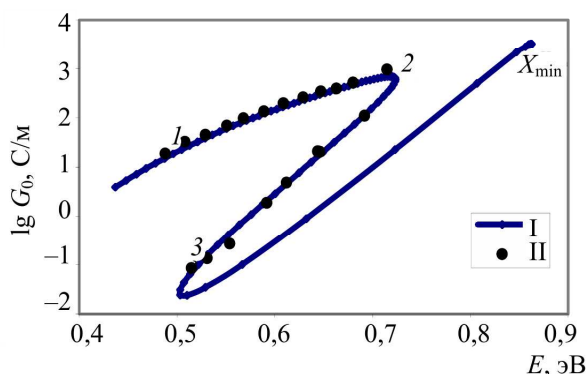


Рис. 3. Связь между предэкспоненциальным множителем и энергией активации проводимости при различных концентрациях адсорбированного кислорода в пленке РсРб: I – результаты расчета по двухуровневой модели прыжковой проводимости; II (точки) – экспериментальные данные

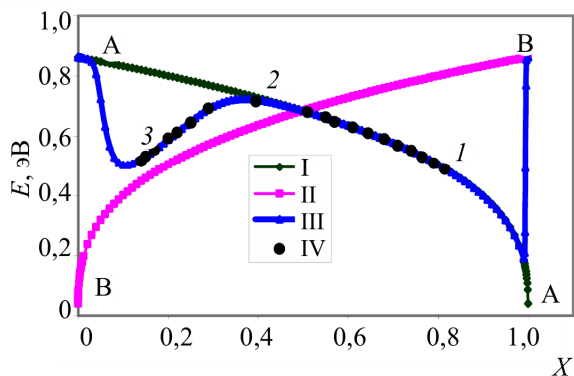


Рис. 4. Зависимость энергии активации проводимости пленки РсРб от относительной концентрации адсорбированного кислорода: I (участок А–А) – результаты расчета с учетом только собственных состояний; II (участок В–В) – с учетом только примесных состояний; III – расчет по двухуровневой модели прыжковой проводимости; IV (точки) – экспериментальные данные

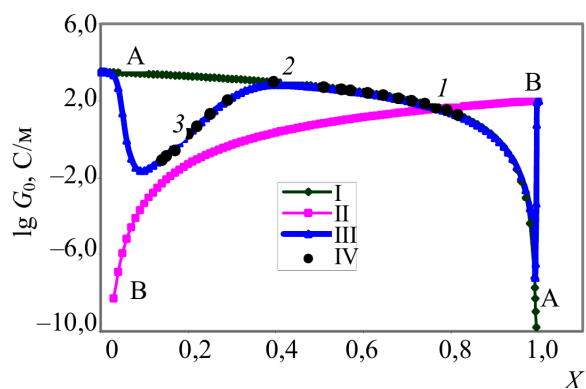


Рис. 5. Зависимость проводимости пленки РсРб от относительной концентрации адсорбированного кислорода: I (участок А–А) – результаты расчета с учетом только собственных состояний; II (участок В–В) – с учетом только примесных состояний; III – расчет по двухуровневой модели прыжковой проводимости; IV (точки) – экспериментальные данные

Приведенные данные можно интерпретировать следующим образом: при высоких начальных концентрациях адсорбированного кислорода (точка 1 на рис. 3–5) проводимость и ее энергия активации обусловлены переносом электронов по собственным состояниям. Десорбция кислорода уменьшает количество примесных состояний и, соответственно, увеличивает количество собственных состояний. А это приводит к росту энергии активации проводимости и туннельного множителя (участок 1–2 на рис. 3–5). При концентрации кислорода, соответствующей точке 2

на рис. 3–5, происходит перезахват уровня Ферми примесными состояниями, по которым и осуществляется перенос электронов при уменьшении относительной концентрации адсорбированного кислорода вплоть до значения $x < 0,2$ (точка 3 на рис. 3–5). Затем вновь отмечается переход от примесной проводимости к собственной, и проводимость обеспечивается переносом электронов по совместной системе собственных и примесных электронных состояний.

На рис. 6 приведена экспериментальная зависимость туннельного множителя от энергии активации проводимости безметалльного фталоцианина.

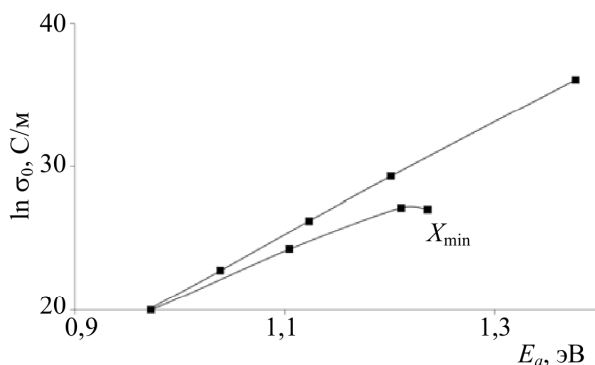


Рис. 6. Зависимость энергии активации проводимости от туннельного множителя в пленках безметалльного фталоцианина (H_2Pc)

Как видно из рис. 6, на зависимости присутствует два участка: при высоких концентрациях адсорбированного кислорода отмечается снижение энергии активации проводимости и соответствующее уменьшение туннельного множителя. Такое уменьшение связано с тем, что перенос электронов происходит по примесным центрам локализации адсорбированного кислорода (рис. 1). По мере десорбции кислорода при достижении некоторого значения относительной концентрации адсорбированного кислорода наблюдается последующее повышение энергии активации и соответствующее увеличение предэкспоненциального множителя, т. е. происходит перезахват уровня Ферми собственными состояниями, по которым и осуществляется электроперенос при дальнейшем уменьшении относительной концентрации адсорбированного кислорода.

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

Заключение. Показано, что экспериментально наблюдаемые закономерности влияния адсорбированного кислорода на электрофизиче-

ские свойства пленок производных фталоцианина могут быть объяснены как качественно, так в ряде случаев и количественно при помощи теоретической модели примесной прыжковой проводимости. В случае качественного совпадения может быть установлено, по каким электронным состояниям осуществляется электроперенос: по собственной, примесной или по совместной системе собственных и примесных состояний. При количественном совпадении могут быть определены микроскопические параметры электропереноса: радиусы локализации электронов в примесных и собственных состояниях и концентрации собственных и примесных центров локализации. Возможность количественной интерпретации экспериментальных данных определяется шириной диапазона концентраций адсорбированного кислорода и фактически зависит от материала; в общем случае диапазон концентраций примеси может варьироваться типом примеси, способом внедрения примеси и модифицированием адсорбционных свойств материала.

Литература

1. Forrest, S. R. Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques / S. R. Forrest // *Chem. Rev.* – 1997. – Vol. 97. – P. 1793.
2. Симон, Ж. Молекулярные полупроводники / Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре. – М.: Мир, 1988. – 342 с.
3. Wright, J. D. Gas adsorption and conductivity of phthalocyanines / J. D. Wright // *Progr. Surf. Sci.* – 1989. – Vol. 31. – P. 1.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Почтенный, А. Е. Физическая электроника и электронные приборы: в 2 ч. / А. Е. Почтенный, Н. В. Богомазова. – Минск: БГТУ, 2004. – Ч. 2. – 79 с.
8. Шкловский, Б. И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
9. Шкловский, Б. И. Энергия активации прыжковой проводимости / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, И. Я. Янчев // *Письма в ЖТФ.* – 1971. – Т. 14, № 5. – С. 348.