

ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

В.К. Долгий, А.Е. Почтенный

Белорусский государственный технологический университет
ул. Свердлова, 13а, 220050 Минск, Беларусь, e-mail: paе@tut.by

Экспериментально исследованы зависимости проводимости, ее энергии активации и туннельного множителя пленок безметалльного фталоцианина от дозы положительных ионов железа энергией 15 keV. Экспериментальные данные сопоставлены с расчетами по многоуровневой модели прыжковой проводимости. Показано, что электропроводность ионно-легированных пленок фталоцианина обусловлена прыжковым переносом электронов по собственным, по примесным и по совместной системе собственных и примесных электронных состояний.

Введение

Пленки на основе фталоцианинов представляют большой интерес для таких устройств органической электроники, как светоизлучающие диоды, солнечные батареи и газовые сенсоры [1-3]. Ионная имплантация позволяет улучшить характеристики этих устройств [4]. В то же время разработка методик целенаправленного ионно-лучевого модифицирования электронных свойств фталоцианиновых слоев затруднена недостаточным знанием механизмов влияния ионной имплантации на электрофизические свойства фталоцианинов. Целью данной работы является обобщение теоретической модели прыжковой проводимости в органических материалах, учитывающую наличие в исследуемых материалах более одного типа примесей, и сопоставление результатов теоретического расчета с полученными экспериментальными данными.

Методика эксперимента

Пленки безметалльного фталоцианина (Pc) толщиной 200 nm были термически напылены в вакууме 10^{-2} Па на поликорковые подложки с растровой системой электродов. Имплантация положительных ионов железа энергией 15 кэВ осуществлялась на установке с контактно-дуговым ионным источником [5]. 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-имплантированного железа. При этом зависимости измеряемого тока от приложенного напряжения подчинялись закону Ома, а проводимость G зависела от температуры T как

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

где G_0 – предэкспоненциальный (туннельный) множитель, E_a – энергия активации проводимости, k – постоянная Больцмана.

Согласно расчетам, средний проецированный пробег ионов железа энергией 15 keV в Pc составляет $R_p=18,7$ nm, а средний продольный страгглинг $\Delta R_p=4,2$ nm.

Результаты и обсуждение

На рис. 1–3 приведены экспериментальные

зависимости проводимости при комнатной температуре, энергии активации проводимости и туннельного множителя пленок фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа. Все зависимости имеют сложный характер, причем кривые для энергии активации проводимости и туннельного множителя, с одной стороны, и для проводимости при температуре 300 К, с другой стороны, отличаются качественно.

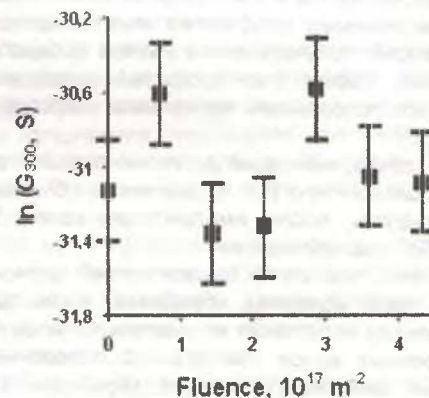


Рис. 1. Зависимость проводимости при температуре 300 К пленки фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа

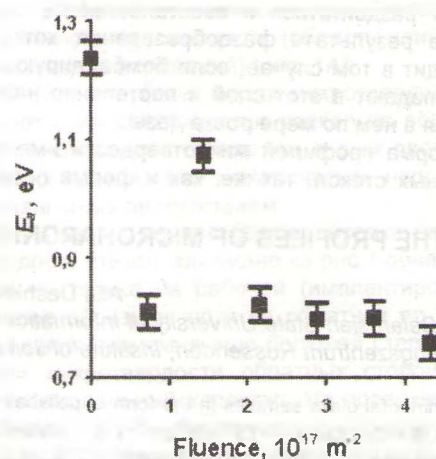


Рис. 2. Зависимость энергии активации проводимости пленки фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа

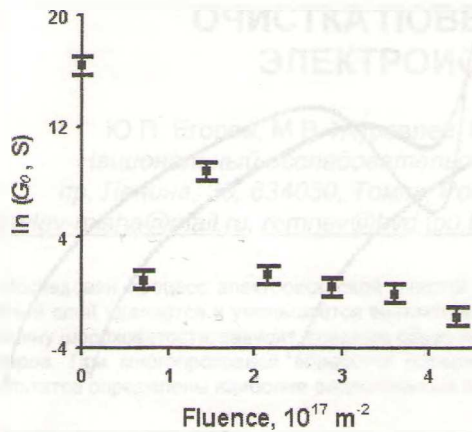


Рис. 3. Зависимость туннельного множителя пленки фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа

Интерпретация полученных результатов может быть осуществлена на основе обобщенной модели прыжковой проводимости на случай присутствия в материале более одного типа примеси. Во-первых, будем полагать, что, поскольку пленки фталоцианинов находятся в атмосфере, на их проводимость могут оказывать влияние составляющие эту атмосферу газы. Проводимость будет определяться как собственными центрами локализации, так и центрами локализации, обусловленными адсорбированным кислородом. При введении в исходный материал модифицирующих примесей появляются дополнительные электронные энергетические уровни. Задача описания проводимости в такой системе может быть решена, как задача прыжкового переноса электронов по системе N параллельных каналов, соответствующих различным электронным энергетическим уровням с номерами i , радиусы локализации электронов на которых будут иметь значения a_i . Удельные проводимости σ_i , обусловленные каждой системой уровней, можно представить как

$$\sigma_i = (\sigma_{03})_i \exp\left(-\frac{\alpha}{a_i n_i^{1/3}} - \frac{E_{ai}}{kT}\right) \quad (2)$$

где $(\sigma_{03})_i$ – постоянные, зависящие от радиуса локализации; $\alpha = 1,73$ – перколяционная константа [9]; n_i – концентрации центров локализации, соответствующие различным электронным энергетическим уровням; E_{ai} – энергии активации соответствующих этим уровням проводимостей. Величины E_{ai} определяются соотношениями

$$E_{ai} = \frac{0,99e^2 n_i^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \quad (3)$$

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 $\epsilon = 1$.

Концентрации центров локализации электронов в собственных и примесных состояниях связаны между собой, причем конкретный вид связывающих их соотношений будет определяться конкретными микроскопическими механизмами адсорбции, а также механизмами формирования примесных уровней при ионной имплантации либо другим способом введения модифицирующих примесных центров локализации.

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = n = \text{const.} \quad (4)$$

где n – полная концентрация центров локализации, равная концентрации собственных центров локализации в материале без примесей; n_1 – концентрация центров локализации, соответствующая собственным состояниям; n_2 – концентрация адсорбированного кислорода, связанного собственными состояниями; n_3 – концентрация ионно-имплантированной примеси; n_4 – концентрация адсорбированного кислорода, связанного ионно-имплантированной примесью.

Относительные концентрации ионно-имплантированной примеси и адсорбированного кислорода определим как

$$z = n_3 / n \quad (5)$$

$$x = (n_2 + n_4) / n \quad (6)$$

Добавив к выражениям (4)–(6) соотношение

$$n_2 / n_1 = n_4 / n_3 \quad (7)$$

и решая полученную систему уравнений, получим, что концентрации центров локализации могут быть определены выражениями

$$n_1 = n \cdot (1 - x - z) \quad (8)$$

$$n_2 = n \cdot x \cdot \frac{(1 - x - z)}{1 - x} \quad (9)$$

$$n_3 = n \cdot z \quad (10)$$

$$n_4 = n \cdot z \cdot \frac{x}{1 - x} \quad (11)$$

Тогда удельная проводимость материала, содержащего примеси и наблюдаемая экспериментально энергия активации проводимости будут равны

$$E_a = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} E_{ai} \sigma_i}{\sum_{i=1}^{i=N} \sigma_i}, \quad \sigma = \sum_{i=1}^{i=N} \sigma_i. \quad (12)$$

Для проведения расчетов использовались значения $n = 2,15 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, $a_1 = 0,425 \text{ нм}$, $a_2 = 0,27 \text{ нм}$, $a_3 = 0,18 \text{ нм}$, $a_4 = 0,12 \text{ нм}$. При расчетах использовались значения относительной концентрации адсорбированного кислорода x равные 0,03; 0,2 и 0,6.

Результаты расчетов по предложенной модели на рисунке 4 и позволяют интерпретировать экспериментальные данные следующим образом.

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 можно предположить, что при имплантации ионов железа энергетические уровни ионно-имплантированной примеси расположены в области собственных электронных состояний безметалльного фталоцианина.

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 показывает рис. 4, при некотором значении относительной концентрации ионно-имплантированной примеси происходит перехват уровня Ферми собственными состояниями, которые и обеспечивают дальнейший перенос электронов. Качественно поведение расчетных и экспериментальных зависимостей согласуется.

Заключение

Показано, что характер зависимостей электрофизических свойств пленок фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа может

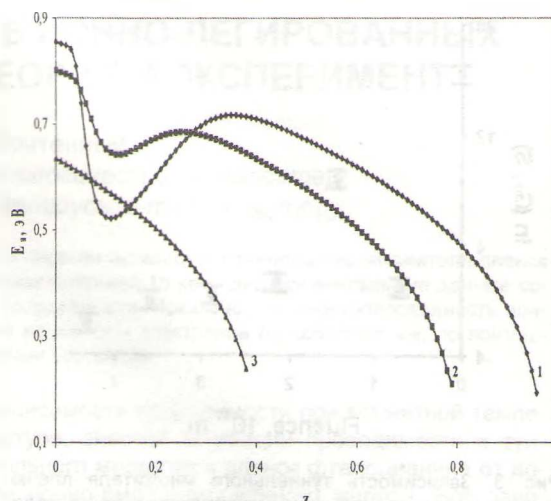


Рис. 4. Зависимость энергии активации проводимости от относительной концентрации ионно-имплантированной примеси: 1 – при $x = 0,03$; 2 – при $x = 0,2$; 3 – при $x = 0,6$

быть объяснен в рамках многоуровневой модели прыжковой проводимости. Установлено, что во фталоцианине электроперенос может происходить как по собственным, так и по примесным центрам локализации, в зависимости от концентрации ионно-имплантированной примеси и концентрации адсорбированного кислорода.

Работа выполнена в рамках программы «Конвергенция».

Список литературы

1. Forrest S.R. // Chem. Rev. – 1997. – Vol. 97. – P. 1793.
2. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. – М.: Мир, 1988. – 342 с.
3. Wright J. D. // Progr. Surf. Sci. – 1989. – Vol. 31. – P. 1.
4. Pochtenny A.E., Fedoruk G.G., Ilyushonok I.P. et al. // Electron Technology. – 2000. – Vol. 33. – № 1/2. – P. 145.
5. Белый И.М., Бочаров В.Ф., Поплавский В.В., Почтенный А.Е., Ратников Э.В. // А.с. 1625258 СССР.
6. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979. – 416 с.

HOPPING CONDUCTIVITY OF ION-IMPLANTED ORGANIC FILMS: THEORY AND EXPERIMENT

V.K. Dolgiy, A.E. Pochtenny

Belarusian State University of Technology,
Sverdlova Str. 13a, 220050 Minsk, Belarus, e-mail: pae@tut.by

The electrical conduction, activation energy and tunneling factor of metal-free phthalocyanine films were measured depends on the fluence of iron positive ions with 15 keV energy. The experimental data was compared with calculation in framework of multi-level model of hopping conduction. It is shown that the conduction of ion-implanted phthalocyanine films is provided by electron hopping transport through intrinsic states, impurity states, and through both intrinsic and impurity electron states.