

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ ПЛЕНОК БЕЗМЕТАЛЬНОГО ФТАЛОЦИАНИНА

В.К.Долгий, А.Е.Почтенный, А.Л.Пархимович

Белорусский государственный технологический университет  
Ул. Свердлова 13а, 220050 Минск, Беларусь, E-mail: pae@tut.by

Экспериментально исследованы зависимости проводимости, ее энергии активации и туннельного множителя пленок безметаллового фталоцианина от дозы положительных ионов железа энергией 15 keV. Экспериментальные данные сопоставлены с расчетами по двухуровневой модели прыжковой проводимости. Показано, что электропроводность ионно-легированных пленок фталоцианина обусловлена прыжковым переносом электронов как по собственным, так и по примесным электронным состояниям.

### 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 изучение влияния ионно-имплантированного железа на электрофизические свойства пленок безметаллового фталоцианина и сопоставление результатов эксперимента с теоретической моделью прыжковой проводимости в органических материалах с примесями.

### Методика эксперимента

Пленки безметаллового фталоцианина (Pc) толщиной 200 нм были термически напылены в вакууме  $10^{-2}$  Па на поликорковые подложки с расстровой системой электродов. Имплантация положительных ионов железа энергией 15 keV осуществлялась на установке с контактно-дуговым ионным источником [5]. Измерения проводимости и ее температурной зависимости в интервале температур 293–368 К проводились методом вольт-

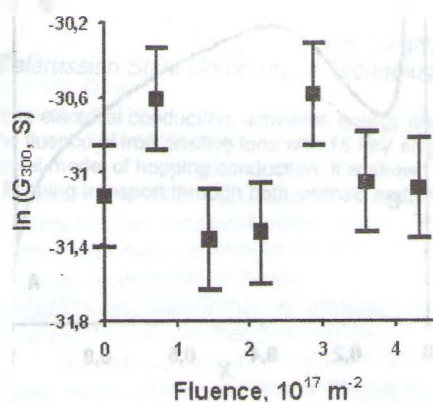


Рис.1. Зависимость проводимости при температуре 300 К пленки фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа

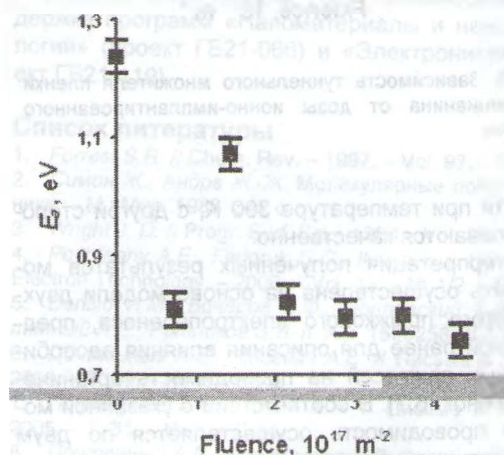


Рис.2. Зависимость энергии активации проводимости пленки фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа

метра-амперметра в вакууме при давлении  $10^{-1}$  Па. Использовалась серия из пяти образцов для каждой дозы ионно-имплантированной примеси. 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  $R_p=18,7$  нм, а средний продольный страгглинг  $\Delta R_p=4,2$  нм.

### 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 прово-

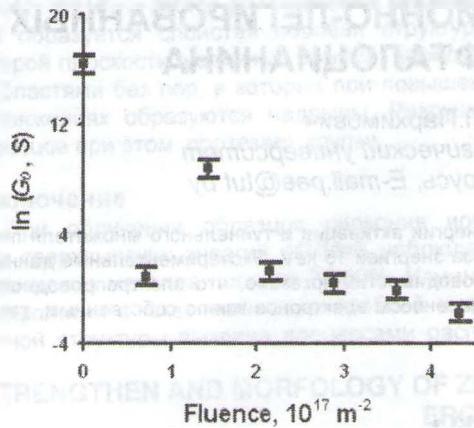


Рис.3. Зависимость туннельного множителя пленки фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа

димости при температуре 300 К, с другой стороны, отличаются качественно.

Интерпретация полученных результатов может быть осуществлена на основе модели двухуровневого прыжкового электропереноса, предложенной ранее для описания влияния адсорбированных примесей на проводимость органических пленок [6,7]. В соответствии с указанной моделью 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

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

где

$$(\sigma_{03})_1 = \frac{0.64 \cdot 16e^2}{\pi \hbar a_1}, \quad (3)$$

$$(\sigma_{03})_2 = \frac{0.64 \cdot 16e^2}{\pi \hbar a_2}$$

множители, зависящие от радиуса локализации [8];  $\alpha = 1,73$  – перколяционная константа [9];  $n_1$  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 [10]

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

где  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\epsilon$  – 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 соотношением

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

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

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

Результаты расчетов по двухуровневой модели энергии активации проводимости и самой проводимости приведены на рис.4–5, где пунктирные линии – результаты расчета с учетом только собственных состояний (A–A) и с учетом только примесных состояний (B–B), сплошная линия – расчет по формулам (2)–(6). Под величиной  $x$  здесь подразумевается отношение  $x = n_2 / n$  – относительная концентрация примеси. Поскольку ионно-имплантированные атомы железа с большей вероятностью образуют связи с адсорбированным кислородом, чем с молекулами фталоцианина, относительная концентрация примеси может быть весьма велика, так как в роли величины  $n$  будет выступать концентрация адсорби-

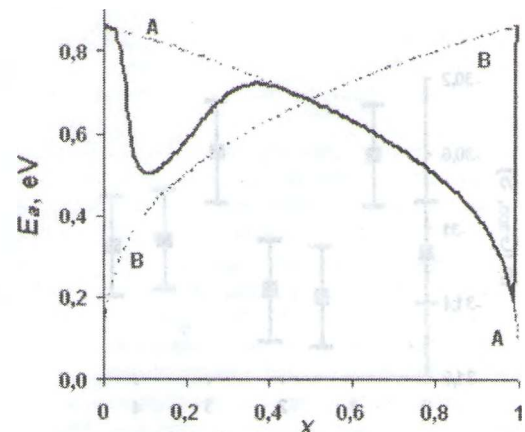


Рис.4. Зависимость энергии активации проводимости от относительной концентрации примеси, рассчитанная по формулам (2)–(6).



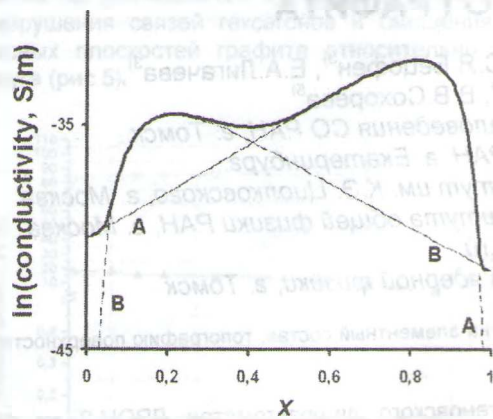


Рис. 5. Зависимость проводимости от относительной концентрации примеси, рассчитанная по формулам (2)–(6).

рованных молекул кислорода. Как показывают рисунки 4–5, при очень малых концентрациях примеси перенос электронов осуществляется только по собственным состояниям. Увеличение концентрации примеси приводит к увеличению примесных и, соответственно, уменьшению собственных центров локализации. Происходит перехват уровня Ферми примесными состояниями, которые и обеспечивают электроперенос. Однако дальнейшее увеличение концентрации примеси вновь вызывает переход системы к собственной проводимости. Качественно поведение расчетных и экспериментальных зависимостей (в том числе для предэкспоненциального множителя, расчетная концентрационная зависимость которого здесь не приведена) согласуется. Количественное же сопоставление требует независимого экспериментального определения радиусов локализации электронов, например, методом циклической термодесорбции [11], что планируется в дальнейших исследованиях.

## ELECTRICAL CONDUCTION PROPERTIES OF ION-IMPLANTED METAL-FREE PHTHALOCYANINE FILMS

V.K.Dolgiy, A.E.Pochtenny, A.L.Parkhimovich

Belarussian 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 two-level model of hopping conduction. It is shown that the conduction of ion-implanted phthalocyanine films is provided by electron hopping transport through both intrinsic and impurity electron states.

### Заклучение

Показано, что характер зависимостей электрофизических свойств пленок фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа может быть объяснен в рамках двухуровневой модели прыжковой проводимости. Установлено также, что в зависимости от концентрации ионно-имплантированного железа проводимость этих пленок может быть обусловлена как независимо собственными либо примесными локализованными электронными состояниями, так и совместной системой собственных и примесных состояний.

Работа выполнялась при финансовой поддержке программ «Наноматериалы и нанотехнологии» (проект ГБ21-066) и «Электроника» (проект ГБ21-119).

### 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. Почтенный А.Е., Мисевич А.В. // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29. – № 1. – С.56.
7. Почтенный А.Е., Лаппо А.Н. // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31. – № 2. – С.34.
8. Почтенный А.Е., Богомазова Н.В. Физическая электроника и электронные приборы. Часть 2. – Мн.: БГТУ, 2004. – 79 с.
9. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979. 416 с.
10. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л., Янчев И.Я. // Письма в ЖЭТФ. – 1971. – Т. 14 – № 5. – С.348.
11. Почтенный А.Е., Сагайдак Д.И., Федорук Г.Г., Мисевич А.В. // Физика твердого тела. – 1996. – Т. 38. – № 8. – С.2592.