

# ИОННО-ЛУЧЕВОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ

А.В. Мисевич<sup>1)</sup>, Г.К. Жавнерко<sup>2)</sup>, В.С. Пивень<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный технологический университет

ул. Свердлова 13а, 220630 Минск, Республика Беларусь

E-mail: misevich@rambler.ru

<sup>2)</sup>Институт химии новых материалов

Староборисовский тракт 36, 220141 Минск, Республика Беларусь

E-mail: zhavn@ichnm.ac.ru

Пленки фталоцианина меди толщиной 200 нм были осаждены в вакууме на подложки, находящиеся при комнатной температуре и при температуре 150°C. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что полученные пленки обладают различной морфологией поверхности. Ионно-лучевое модифицирование пленок было выполнено ионами железа с энергией 15 кэВ и дозой облучения  $7,8 \cdot 10^{12}$  см<sup>2</sup>. Методом циклической термодесорбции была изучена электропроводность пленок до и после ионно-лучевого модифицирования. Установлено, что морфология пленок влияет на распределение примеси по толщине пленки, а, следовательно, и на результаты ионно-лучевого модифицирования электрофизических свойств пленок. Показано, что при однородном распределении имплантированной примеси проводимость пленок фталоцианина меди слабо зависит от концентрации адсорбированного кислорода.

## Введение

Фталоцианины – это обширный класс органических полупроводников. Они обладают высокой термической и химической стойкостью, способностью к обратимой адсорбции газов и органических молекул, интересными фотоэлектрическими свойствами [1]. Особый интерес в последнее время вызывает применение этих веществ для создания органических электролюминесцентных устройств [2].

Электрофизические свойства пленок фталоцианинов в существенной степени определяются примесями, адсорбированными из окружающей среды [3], что ограничивает их применимость для создания стабильных электронных устройств. Одним из методов оптимизации и повышения стабильности электрофизических свойств пленок фталоцианинов является ионная имплантация [4]. Цель данной работы – установить взаимосвязь между морфологией поверхности пленок фталоцианина меди (CuPc) и результатами модифицирования электрофизических свойств этих пленок методом имплантации ионов железа.

## Экспериментальная часть

Для получения тонких пленок фталоцианина меди использовался метод термического распыления в вакууме. Пленки толщиной 200 нм были осаждены на подложки из полированного поликора. На подложках имеется система встречно-штыревых никелевых электродов, которая позволяет уменьшить сопротивление пленок. Чтобы получить пленки с различной морфологией поверхности, при осаждении пленок часть подложки была нагрета до температуры 150°C. Морфология поверхности пленок изучалась методом атомно-силовой микроскопии (сканирующий зондовый микроскоп Фемтоскан-001).

Модифицирование пленок осуществлялось ионами железа с энергией 15 кэВ. Использование ионов с более высокими энергиями приводит к тому, что определяющим эффектом при ионном легировании органических материалов является

карбонизация легированного слоя. Доза облучения, определяемая по силе тока ионного пучка, выбиралась таким образом, чтобы эффективная концентрация ионов железа была примерно на два порядка меньше концентрации молекул фталоцианина. Эффективная концентрация ионов железа рассчитывалась по формуле [4]

$$n = \frac{\Phi}{2\Delta R_{p||}} \quad (1)$$

где  $\Phi$  – доза облучения;  $\Delta R_{p||}$  – среднее квадратичное продольное отклонение пробегов ионов. Параметры ионно-лучевого модифицирования пленок CuPc приведены в табл. 1. Расчеты средних проективных пробегов  $R_p$  и среднее квадратичных продольных отклонений пробегов ионов железа были выполнены с использованием программы TRIM.

Таблица 1. Параметры ионно-лучевого модифицирования пленок CuPc

Параметр	Значение
Энергия ионов, кэВ	15
$R_p$ , нм	18,7
$\Delta R_{p  }$ , нм	4,2
Доза облучения, см <sup>2</sup>	$7,8 \cdot 10^{12}$
Эффективная концентрация ионов, см <sup>-3</sup>	$9,29 \cdot 10^{18}$
Концентрация молекул CuPc, см <sup>-3</sup>	$1,65 \cdot 10^{21}$

Для исследования электрофизических свойств пленок использовался метод циклической термодесорбции, позволяющий проводить измерение температурных зависимостей проводимости при концентрации адсорбированного кислорода, постепенно уменьшающейся от измерения к измерению. Циклическая термодесорбция проводилась в вакууме  $10^{-2}$  Па при температурах разогрева образца от 50 до 120 °С. В результате были получены температурные зависимости проводимости при различных концентрациях адсорбированного кислорода.

### Результаты и их обсуждение

Исследование методом атомно-силовой микроскопии показало, что морфология поверхности пленок, осажденных на подложки при комнатной температуре и при температуре 150 °С, является различной. Пленки, осажденные на подложки при температуре 150 °С, обладают зерненной структурой поверхности. Размер зерен составляет 150 – 250 нм, зерна имеют округлую форму, шероховатость поверхности составляет 22 нм. Пленки, осажденные на подложки при комнатной температуре, не обладают зерненной структурой поверхности, шероховатость их поверхности 9 нм. Пленки CuPc, осажденные на горячие подложки, обладают большей фрактальной размерностью поверхности (2,041), чем пленки, осажденные на холодные подложки (2,024).

Зависимость проводимости  $G$  от температуры  $T$ , характеризуется энергией активации  $\epsilon$  и предэкспоненциальным множителем  $G_0$ :

$$G = G_0 \exp(-\epsilon / kT). \quad (2)$$

Согласно модели прыжковой проводимости предэкспоненциальный множитель  $G_0$  характеризует вероятность нерезонансного туннелирования электронов между центрами локализации и определяется выражением

$$G_0 = G_{03} \exp\left(-\frac{2\gamma r}{a}\right), \quad (3)$$

где  $G_{03}$  – предэкспоненциальный множитель;  $a$  – радиус локализации;  $\gamma$  – константа протекания  $r$  – средняя ширина потенциальных барьеров между центрами локализации. Величина  $r$  связана с концентрацией этих центров  $n$  соотношением

$$r = \frac{\alpha}{n^{1/3}}, \quad (4)$$

где  $\alpha$  – коэффициент, зависящий от пространственного распределения центров локализации.

Если считать, что разброс уровней энергии в зоне вызван их кулоновским взаимодействием с заряженными дефектами, то энергию активации проводимости можно считать равной

$$\epsilon = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\chi r}, \quad (5)$$

где  $\chi$  – относительная диэлектрическая проницаемость материала.

В соответствии с выражениями (3) – (5) при увеличении концентрации центров локализации  $n$  величины  $\epsilon$  и  $G_0$  должны согласованно увеличиваться, а при уменьшении концентрации – согласованно уменьшаться. Концентрация центров локализации в тонких пленках фталоцианинов определяется адсорбированным кислородом. Используя метод циклической термодесорбции, можно целенаправленно изменять концентрацию центров локализации, анализируя при этом взаимосвязь между величинами  $G_0$  и  $\epsilon$ .

Ранее методом циклической термодесорбции было показано, что в таких органических полупроводниках как фталоцианин меди [3] и фталоцианин свинца [5] электроперенос может осуществляться как по собственным центрам локализации материала, так и по примесным центрам, адсорбированного кислорода, причем concentra-

ции собственных  $n_1$  и примесных  $n_2$  центров локализации связаны соотношением

$$n = n_1 + n_2, \quad (6)$$

где  $n$  – концентрация молекул органического полупроводника.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные, которые отражают зависимость между  $\ln G_0$  и  $\epsilon$  для исходной и модифицированной пленки фталоцианина меди, осажденной на холодную подложку. Линейная взаимосвязь величин  $\ln G_0$  и  $\epsilon$  отражает эмпирическое правило Мейера-Нелдела [6], которое называют также компенсационным эффектом.

Из выражения (6) следует, что при десорбции кислорода должно происходить уменьшение концентрации примесных центров локализации и увеличение концентрации собственных. Данные на рис. 1 показывают, что при десорбции кислорода предэкспоненциальный множитель увеличивается, что в соответствии с выражениями (3) и (4) свидетельствует об увеличении концентрации центров локализации, обуславливающих электроперенос. Отсюда следует, что и в исходных, и в модифицированных пленках CuPc, осажденных на холодные подложки, электроперенос происходит по собственным центрам локализации.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные для исходной и модифицированной пленки CuPc, осажденной на горячую подложку. В исходной пленке при температурах разогрева до 100 °С зависимость между  $\ln G_0$  и  $\epsilon$  удовлетворя-

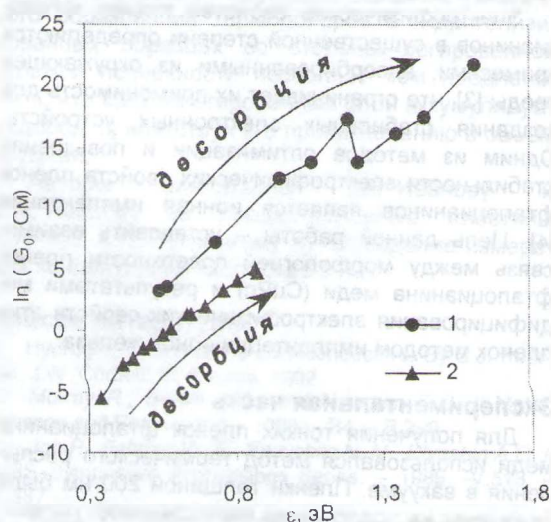


Рис. 1. Связь между  $G_0$  и  $\epsilon$  для пленок CuPc, осажденных на холодную подложку: 1 – исходная пленка, 2 – модифицированная пленка.

ет правилу Мейера-Нелдела, причем, как и в пленках осажденных на холодные подложки, проводимость осуществляется по собственным центрам локализации. При более высоких температурах разогрева правило Мейера-Нелдела нарушается, что может быть обусловлено переходом к проводимости по примесным центрам локализации адсорбированного кислорода [5]. В модифицированной пленке при десорбции кислорода предэкспоненциальный множитель  $G_0$  изменяется

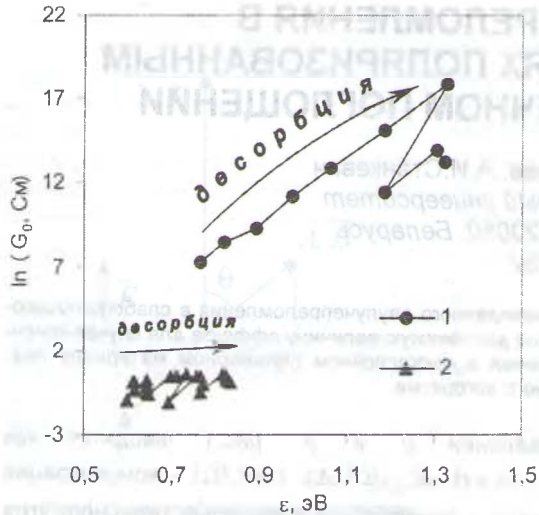


Рис.2. Связь между  $G_0$  и  $\epsilon$  для пленок CuPc, осажденных на горячую подложку: 1 – исходная пленка, 2 – модифицированная пленка.

несущественно, что указывает на постоянство концентрации центров локализации, обуславливающих электроперенос.

Полученные результаты объясняются возникновением в пленках CuPc при имплантации ионов железа центров локализации, обусловленных 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.

Отсутствие зернистой структуры, невысокая шероховатость и малая фрактальная размерность поверхности пленок, осажденных на холодные подложки, приводят к тому, что имплантированная примесь распределяется в тонком приповерхностном слое. В результате проводимость в этих пленках может осуществляться как по верх-

нему модифицированному слою фталоцианина меди, так и по нижележащим не модифицированным слоям, что и объясняет несущественное изменение свойств пленок после ионной имплантации. Выраженная зернистая структура, высокая шероховатость и большая фрактальная размерность поверхности пленок, осажденных на горячие подложки, способствует более глубокому проникновению имплантированной примеси в объем пленки и существенному изменению электрических свойств пленки.

### Заключение

Различие результатов модифицирования электрофизических свойств пленок фталоцианина меди, осажденных на холодные и на горячие подложки, обусловлено различной морфологией пленок. Проводимость пленок фталоцианина меди, обладающих зернистой структурой поверхности, большей шероховатостью и фрактальной размерностью поверхности, после имплантации ионов железа слабее зависит от концентрации адсорбированного кислорода. Этот результат может быть использован при разработке стабильных электронных устройств на основе фталоцианиновых пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Электроника» (ГБ 23-119).

### Список литературы

1. Симон Ж., Анре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988. – 342 с.
2. Forrest S.R. // Chem.Rev. 1997. - V. 97. - P. 1793
3. Misevich A.V., Pochtenny A.E. // Electron Technology. – 2000. – V. 33, № 1/2. – P. 167.
4. Pochtenny A.E., Fedoruk G.G. et al. // Electron Technology. – 2000. – V. 33, № 1/2. – P. 167.
5. Почтенный А.Е., Мисевич А.В. // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, № 1. – С. 56.
6. Meyer W., Neldel H. // Zs. Techn. Phys. 1937. -V.18. - P.588.

## ION-BEAM MODIFICATION OF ELECTRICAL PROPERTIES OF COPPER PHTHALOCYANINE FILMS WITH DIFFERENT SURFACE MORPHOLOGY

A.V. Misevich<sup>1</sup>, G.K. Zhavnerko<sup>2</sup>, V.S. Piven<sup>1</sup>

Belarusian State Technological University

220630 Minsk, Belarus. E-mail: [physics@bstu.unibel.by](mailto:physics@bstu.unibel.by)

<sup>2</sup> Chemistry of New Material Institute

Staroborisovsky trakt 36, 220141 Minsk, Belarus. E-mail: [zhavn@ichnm.ac.ru](mailto:zhavn@ichnm.ac.ru)

200-nm-thick films of copper phthalocyanine were prepared in vacuum by thermal evaporation method onto substrates at room temperature and at temperature of 150°C. The studies by atomic force microscopy showed that films have different surface morphology. Ion-beam modification was performed by iron ions with energy of 15 keV and radiation dose of  $7,8 \cdot 10^{12} \text{ sm}^{-2}$ . The conductivity of copper phthalocyanine films was studied by the method of cyclic thermodesorption. It is established that the morphology influences on impurity distribution on film thickness, and hence on results of ion-beam modification of electrical properties. It is shown, that the conductivity of copper phthalocyanine films weakly depends on concentration of adsorbed oxygen at homogeneous distribution of ion-implanted impurity.