

## ПРОВОДИМОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК БЕЗМЕТАЛЬНОГО ФТАЛОЦИАНИНА В ПРИСУТСТВИИ АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА

А. Е. Почтенный<sup>1</sup>, В. К. Долгий<sup>2</sup>, А. В. Мисевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
г. Минск, raе@tut.by

<sup>2</sup>Белорусский государственный агротехнический университет,  
г. Минск,

*Методом циклической термодесорбции исследованы электрофизические свойства наноструктурированных пленок безметалльного фталоцианина (H<sub>2</sub>Pc). Идентифицирован прыжковый механизм проводимости и определены параметры электропереноса в указанных пленках.*

Целью настоящей работы является исследование механизма и параметров проводимости пленок H<sub>2</sub>Pc, перспективных для элементов органической электроники, а также выявление роли адсорбированного из атмосферы кислорода в процессах электропереноса в этих пленках.

Пленки безметалльного фталоцианина толщиной 200 нм были получены методом лазерного распыления в вакууме 10<sup>-2</sup> Па порошкообразной мишени с последующим осаждением газообразных продуктов распыления на подложки из поликора со встречно-штыревой системой электродов, находящиеся при комнатной температуре. При этом были изготовлены две серии по пять образцов в каждой. Измерения проводимости и ее температурной зависимости в интервале температур 293–368 К проводились методом вольтметра-амперметра в вакууме при давлении 10<sup>-2</sup> Па с использованием метода циклической термодесорбции [1, 2]. При этом образец нагревался до некоторой температуры T<sub>0</sub>, после чего охлаждался, и в процессе охлаждения измерялась зависимость проводимости G от абсолютной температуры T, имеющая вид

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

где  $G_0$  – предэкспоненциальный (туннельный) множитель;  $E_a$  – энергия активации проводимости;  $k$  – постоянная Больцмана. Концентрация адсорбированного кислорода при охлаждении не увеличивалась, так как измерения проводились в вакууме. Затем образец последовательно нагревался до все более высоких температур  $T_0$ , т. е. все более низких концентраций адсорбированного кислорода. Измерение температурных зависимостей проводимости при охлаждении от этих температур  $T_0$  позволило получить набор температурных зависимостей проводимости и, соответственно, набор значений  $G$  (при температуре 300 К),  $G_0$  и  $E_a$  для различных концентраций адсорбированного кислорода в одном и том же образце.

Для пленок безметалльного фталоцианина использовались температуры начала охлаждения 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 и 75 °С.

Полный набор данных для всех десяти образцов и всех температур начала охлаждения представлен на рис. 1.

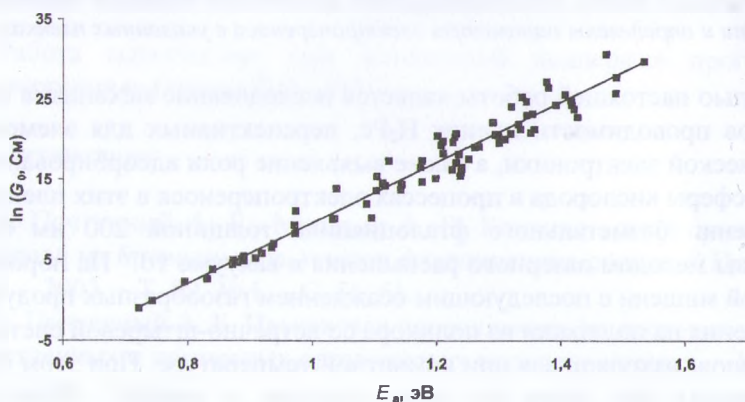


Рис. 1. Связь между туннельным множителем и энергией активации проводимости для десяти образцов безметалльного фталоцианина

Приведенные на рисунке данные свидетельствуют о наличии в пленках безметалльного фталоцианина компенсационного эффекта, заключающегося в том, что увеличение энергии активации проводимости сопровождается увеличением предэкспоненциального (туннельного) множителя. Кроме того, полученные данные согласуются с правилом Мейера–Нелдела (с учетом погрешностей измерения), в соответствии с которым логарифм предэкспоненциального множителя линейно растет с ростом энергии активации проводимости.

К такому же выводу можно прийти на основании рис. 2, показывающего, как согласуются между собой данные для разных образцов. Разброс данных от образца к образцу объясняется при этом разной адсорбционной способностью разных образцов.

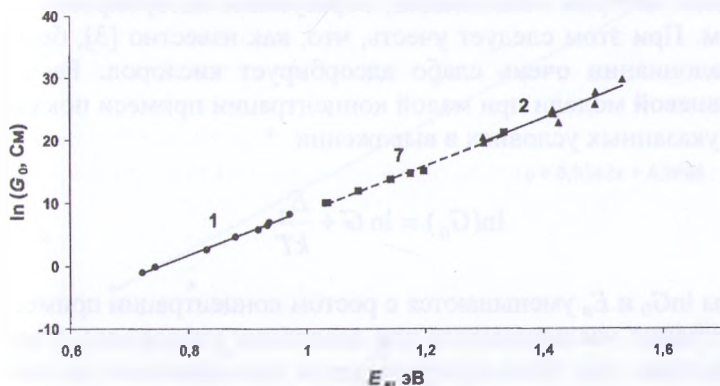


Рис.2. Связь между туннельным множителем и энергией активации проводимости для трех образцов безметалльного фталоцианина

Однако ситуация выглядит несколько иначе, если данные упорядочить не по образцам, а по температуре (см. для примера рис. 3). Этот рисунок показывает, что линейные зависимости, связывающие между собой туннельный множитель и энергию активации проводимости, имеют разный наклон, уменьшающийся с ростом температуры.

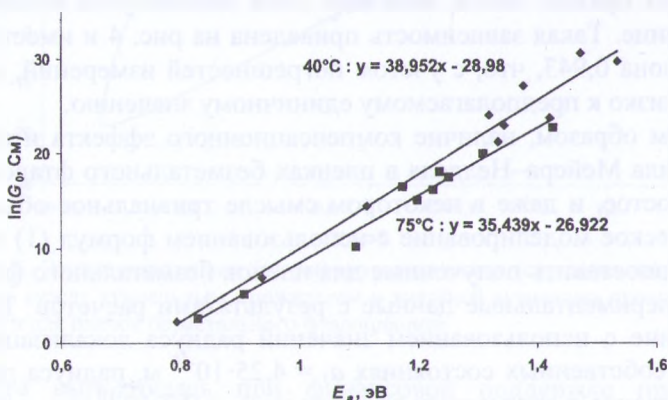


Рис. 3. Связь между туннельным множителем и энергией активации проводимости при двух различных температурах

Для объяснения обнаруженного факта можно воспользоваться теоретической моделью двухуровневого прыжкового переноса, подробно описанной в [1, 2], учитывающей параллельный перенос по двум каналам – собственным центрам локализации фталоцианина и примесным центрам локализации, образуемым адсорбированным кислородом. При этом следует учесть, что, как известно [3], безметалльный фталоцианин очень слабо адсорбирует кислород. Расчеты по двухуровневой модели при малой концентрации примеси показывают, что при указанных условиях в выражении

$$\ln(G_0) = \ln G + \frac{E_a}{kT} \quad (2)$$

величины  $\ln G_0$  и  $E_a$  уменьшаются с ростом концентрации примеси (т. е. соответственно увеличиваются при десорбции кислорода), а проводимость, которая при этом осуществляется одновременно по собственным и примесным состояниям, меняется очень слабо. Следовательно, такая компенсация изменений туннельного множителя и энергии активации проводимости приводит к тому, что  $\ln G$  в формуле (2) практически является постоянной величиной.

В этом случае тангенс угла наклона линии связи между туннельным множителем и энергией активации проводимости должен быть равен  $1/kT$ . Иначе говоря, если построить график зависимости экспериментального значения указанного выше тангенса от  $1/kT$ , то должна получиться прямая линия, имеющая свой тангенс угла наклона, равный единице. Такая зависимость приведена на рис. 4 и имеет тангенс угла наклона 0,943, что, с учетом погрешностей измерений, действительно близко к предполагаемому единичному значению.

Таким образом, наличие компенсационного эффекта и выполнение правила Мейера–Нелдела в пленках безметалльного фталоцианина имеет простое, и даже в некотором смысле тривиальное объяснение. Теоретическое моделирование с использованием формул (1) и (2) позволяет сопоставить полученные для пленок безметалльного фталоцианина экспериментальные данные с результатами расчетов. Такое сопоставление с использованием значений радиуса локализации электронов в собственных состояниях  $a_1 = 4,25 \cdot 10^{-10}$  м, радиуса локализации электронов в примесных состояниях  $a_2 = 2,7 \cdot 10^{-10}$  м и концентрации центров локализации в материале без примесей  $n = 1,69 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$

приведено на рис. 5 и показывает хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных.

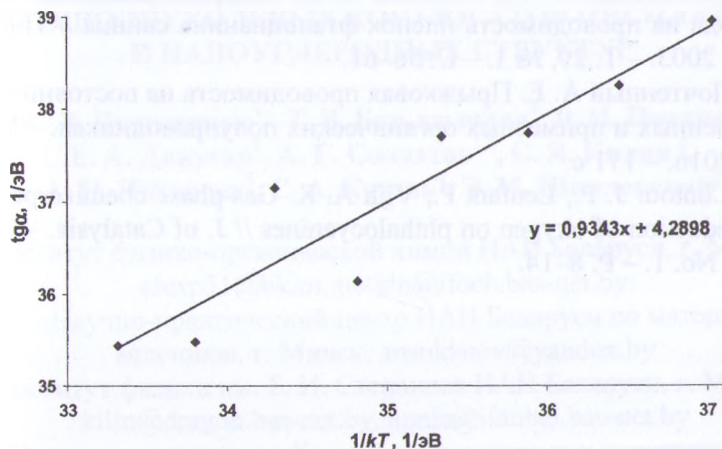


Рис. 4. Связь экспериментального и теоретического значения тангенса угла наклона зависимости (2)

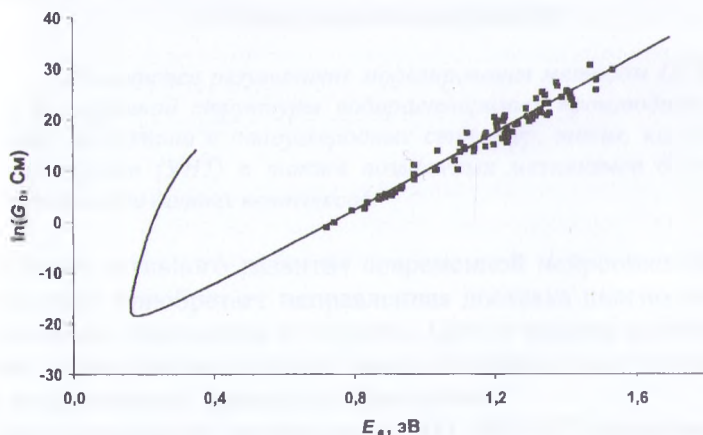


Рис. 5. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) связь между туннельным множителем и энергией активации проводимости для пленок безметалльного фталоцианина

Работа выполнялась при финансовой поддержке программы «Конвергенция» (грант ГБ16-196).

## Литература

1. Почтенный А. Е., Мисевич А. В. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, № 1. – С. 56–61.

2. Почтенный А. Е. Прыжковая проводимость на постоянном токе в собственных и примесных органических полупроводниках. – Минск: БГТУ, 2016. – 171 с.

3. Contour J. P., Lenfant P., Vijn A. K. Gas-phase chemisorption and electroreduction of oxygen on phthalocyanines // J. of Catalysis. – 1973. – Vol. 29, No. 1. – P. 8–14.