

А. В. Мисевич, ст. преподаватель; А. Е. Почтенный, вед. науч. сотрудник;
А. Н. Лаппо, аспирант

АДСОРБЦИОННО-РЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПЕРИЛЕНОВЫХ ПИГМЕНТОВ

The effect of adsorbed impurities on the conductivity of composite thin films based on perylene pigments was studied using the method of cyclic thermodesorption. The results are interpreted in terms of the hopping conductivity model. In the composite films of perylenetetracarboxylic dianhydride – polystyrene (PTCDA – PS) hopping electron transport occurs via impurity localized electron states of unbroken conductive PTCDA cluster. In the composite films of N,N'-bismethyl-perylenetetracarboxylic diimide – lead phthalocyanine (Me-PTCDI – PbPc) hopping electron transport occurs via intrinsic localized electron states of unbroken conductive PbPc cluster while concentration of adsorbed impurities is large, and via impurity localized electron states of unbroken conductive Me-PTCDI cluster, when concentration of adsorbed impurities is decreased.

Введение. Тонкие пленки органических материалов применяются в электронике при разработке химических сенсоров, солнечных элементов и светоизлучающих диодов [1, 2]. Периленовые пигменты благодаря своей высокой электропроводности являются одними из наиболее перспективных материалов при создании устройств органической электроники. Однако их электрофизические свойства очень часто определяются примесями, адсорбированными из окружающей среды [3, 4], что ограничивает применимость этих материалов для создания высокостабильных электронных устройств. Характер влияния адсорбированных примесей на проводимость однокомпонентных пленок периленовых пигментов был исследован ранее [3, 4]. Вместе с тем большой практический интерес представляют композитные пленки периленовый пигмент – инертная полимерная матрица и периленовый пигмент – металлфталоцианин. Однако воздействие адсорбированных примесей на проводимость таких материалов пока не изучено.

Цель данной работы – исследовать влияние адсорбированных из воздуха примесей на проводимость тонких пленок композита диангидрид перилентетракарбоновой кислоты – полистирол (PTCDA – PS) и композита N,N'-диметилдиимид перилентетракарбоновой кислоты – фталоцианин свинца (Me-PTCDI – PbPc).

Экспериментальная часть. Для получения композитных пленок использовался метод лазерного распыления в вакууме [5]. При получении пленок композита PTCDA – PS массовая доля PTCDA в распыляемой мишени составляла 20%, а при получении пленок композита Me-PTCDI – PbPc массовые доли компонентов в распыляемой мишени были одинаковыми. Скорость осаждения пленок составляла порядка 1 нм/с и контролировалась кварцевым резонатором. Пленки толщиной 50 нм осаждались на подложки из полированного поликора, на которых была предварительно сформирована система встречно-штыревых никелевых элект-

родов. В процессе осаждения температура подложек была комнатная.

Для исследования электрофизических свойств пленок использовался метод циклической термодесорбции [6]. Перед измерениями образцы не менее недели выдерживались в воздухе. При этом происходила адсорбция примесей из воздуха (кислорода, воды и др.). Циклическая термодесорбция проводилась в вакуумной камере при остаточном давлении 10^{-2} Па при температурах разогрева образцов от 50 до 120°C. Скорость нагревания образцов составляла 0,3 К/с, время выдержки при высокой температуре – 200 с, скорость охлаждения – 0,07 К/с. Температура разогрева образца в каждом последующем цикле нагревание-охлаждение увеличивалась примерно на 5°C. Проводимость на постоянном токе измерялась в процессе охлаждения методом вольтметра-амперметра при напряженности электрического поля 10^5 В/м, которое соответствует омическому участку вольт-амперной характеристики. В результате были получены температурные зависимости проводимости при различных концентрациях адсорбированных примесей.

Теоретическая модель. Проводимость G периленовых пигментов и фталоцианинов зависит от температуры T в соответствии с выражением

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

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

Измеренный набор температурных зависимостей проводимости позволяет определить набор значений G (при определенной температуре, например 300 К), G_0 и E_a , соответствующих различным концентрациям адсорбированных примесей.

Согласно модели прыжковой проводимости [7], предэкспоненциальный множитель G_0 , определяющий вероятность туннельных переходов между центрами локализации, равен

$$G_0 = G_{03} \exp\left(-\frac{\alpha}{an^{1/3}}\right), \quad (2)$$

где G_{03} – предэкспоненциальный множитель; $\alpha = 1,73$ – перколяционная константа; a – радиус локализации; n – концентрация случайно расположенных в пространстве центров локализации.

Если пренебречь шириной зоны, по которой осуществляется электроперенос, и считать, что разброс энергетических состояний в зоне вызван только их кулоновским взаимодействием с заряженными дефектами, то энергию активации проводимости можно считать равной [7]

$$E_a = \frac{e^2 n^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad (3)$$

где e – элементарный заряд; ϵ_0 – электрическая постоянная; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость материала.

Исключая n из выражений (2) и (3), имеем

$$G_0 = G_{03} \exp\left(-\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon a E_a}\right). \quad (4)$$

Связь между величинами G_0 и E_a может служить основой для систематизации результатов измерений температурных зависимостей проводимости, получаемых при циклической термодесорбции примесей. При этом необходимо учитывать, что в молекулярном полупроводнике электроперенос может происходить либо по собственным состояниям полупроводника, либо по примесным состояниям, которые образуются при взаимодействии молекул полупроводника с молекулами адсорбированных примесей. Образующееся примесное состояние отщепляется от энергетической зоны собственных состояний, в связи с чем концентрации центров локализации электронов в собственных n_1 и примесных n_2 состояниях связаны между собой соотношением

$$n_1 + n_2 = N = \text{const}, \quad (5)$$

где N – концентрация молекул органического полупроводника.

Модель прыжковой проводимости достаточно хорошо описывает изменение электрофизических свойств при циклической термодесорбции примесей из тонких пленок фталоцианинов [8] и периленовых пигментов [3, 4].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены полученные методом циклической термодесорбции зависимости, отражающие взаимосвязь между предэкспоненциальным множителем G_0 и энергией активации E_a , для пленки композита PTCDA – PS в сравнении с пленкой PTCDA. Точка *A* соответствует наибольшей концентрации адсорбированных примесей, а точка *B* – наименьшей.

Полученные зависимости хорошо линейризируются в координатах $\ln G_0 - E_a$, что противоречит выражению (4), которое получено в рамках модели прыжковой проводимости, и согласно которому получаемые зависимости должны линейризоваться в координатах $\ln G_0 - (1/E_a)$. Несоответствие между полученной экспериментальной зависимостью и выражением (4) может быть обусловлено зависимостью диэлектрической проницаемости ϵ от средней длины прыжка, т. е. от концентрации центров локализации n . Действительно, наблюдавшимся в опыте значениями энергии активации проводимости $E_a = 0,6-1,4$ эВ соответствуют, согласно выражению (3), значения среднего расстояния между центрами локализации, сравнимые по порядку величины с размерами молекул периленовых пигментов и фталоцианинов. Использование в этом случае макроскопической диэлектрической проницаемости является сомнительным, так как на таких малых расстояниях ослабление электрического поля заряженного дефекта вследствие поляризации его окружения является незначительным.

При десорбции примесей происходит одновременное уменьшение энергии активации проводимости E_a и предэкспоненциального множителя G_0 , что согласуется с выражением (4) качественно. Действительно, согласно выражению (4), при снижении энергии активации E_a предэкспоненциальный множитель G_0 также должен уменьшаться. В соответствии с выражением (2) снижение G_0 обусловлено уменьшением n – концентрации центров локализации, по которым происходит электроперенос. При десорбции примесей снижается концентрация примесных состояний. Отсюда следует, что электроперенос в пленках композита PTCDA – PS происходит по примесным центрам локализации.

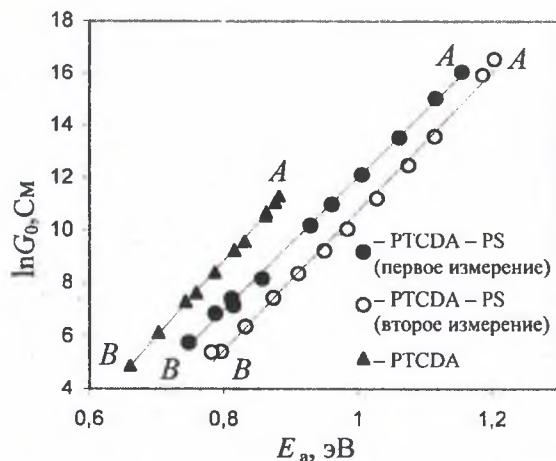


Рис. 1. Зависимость между предэкспоненциальным множителем G_0 и энергией активации E_a для пленок PTCDA и композита PTCDA – PS

Зависимость между $\ln G_0$ и E_a для композитной пленки PTCDA – PS подобна зависимости для пленки PTCDA. Это объясняется тем, что концентрация PTCDA в пленке превышает порог протекания. В композитной пленке сформировался непрерывный проводящий кластер PTCDA, который представляет собой совокупность кристаллитов PTCDA, распределенных в аморфной непроводящей матрице полистирола.

Зависимость между $\ln G_0$ и E_a , полученная для композитной пленки PTCDA – PS при втором измерении, идет практически параллельно зависимости, полученной при первом измерении, но располагается в области меньших значений $\ln G_0$. Предполагается, что это обусловлено изменением морфологии пленки, которое произошло при нагревании в процессе первого измерения.

На рис. 2 представлены зависимости между $\ln G_0$ и E_a для пленки композита Me-PTCDI – PbPc. На этих зависимостях имеется два участка A–B и B–C. Точка A соответствует наибольшей концентрации адсорбированных примесей, а точка C – наименьшей. На участке A–B при десорбции примесей происходит одновременное увеличение энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя G_0 , а на участке B–C – одновременное уменьшение E_a и G_0 .

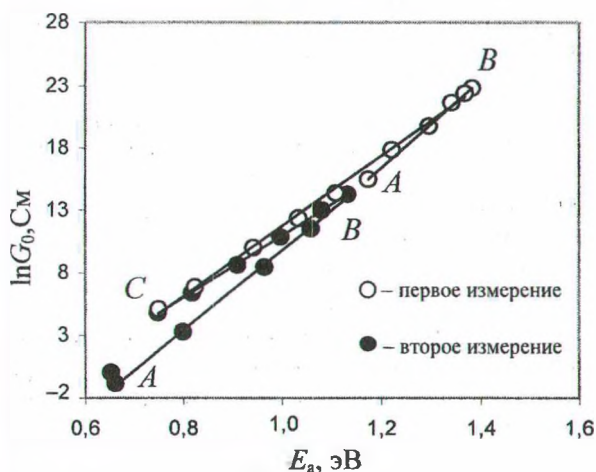


Рис. 2. Зависимость между предэкспоненциальным множителем G_0 и энергией активации E_a для пленок композита Me-PTCDI – PbPc

Наличие двух участков на полученных зависимостях указывает на то, что перенос заряда в данной композитной пленке может происходить по двум альтернативным путям. Пленки композита Me-PTCDI – PbPc получены из смеси с равными долями компонентов, поэтому в пленке возможно одновременное существование двух непрерывных проводящих кластеров: кластера Me-PTCDI и кластера PbPc.

Одновременное увеличение E_a и G_0 при термодесорбции примесей характерно для фталоцианинов, в том числе и для фталоцианина свинца при высоких начальных концентрациях примесей, когда электроперенос происходит по собственным центрам локализации [8]. Одновременное уменьшение E_a и G_0 при термодесорбции примесей характерно для периленовых пигментов, в том числе и для Me-PTCDI, когда электроперенос осуществляется по примесным центрам локализации [3]. Следовательно, логично предположить, что в композитных пленках Me-PTCDI – PbPc при больших концентрациях адсорбированных примесей (участок A–B на рис. 2) электроперенос обусловлен собственными состояниями PbPc, а при малых концентрациях адсорбированных примесей (участок B–C на рис. 2) – примесными состояниями Me-PTCDI.

Это предположение подтверждается также тем, что проводимость пленки PbPc при десорбции примесей существенно уменьшается, а проводимость периленовых пигментов увеличивается. При десорбции примесей происходит постепенное снижение проводимости непрерывного проводящего кластера PbPc и рост проводимости непрерывного проводящего кластера Me-PTCDI, что приводит к переходу от проводимости по собственным состояниям PbPc к проводимости по примесным состояниям Me-PTCDI.

Зависимости расчетной проводимости при температуре 300 К пленки композита Me-PTCDI – PbPc от температуры прогрева при термодесорбции, подтверждающие этот вывод, приведены на рис. 3. Эти зависимости имеют два участка. На участке A–B при увеличении температуры термодесорбции происходит уменьшение проводимости пленки, а на участке B–C – увеличение. Переход от участка A–B к участку B–C при первом измерении идет при температуре 70°C, а при втором – при температуре 85°C.

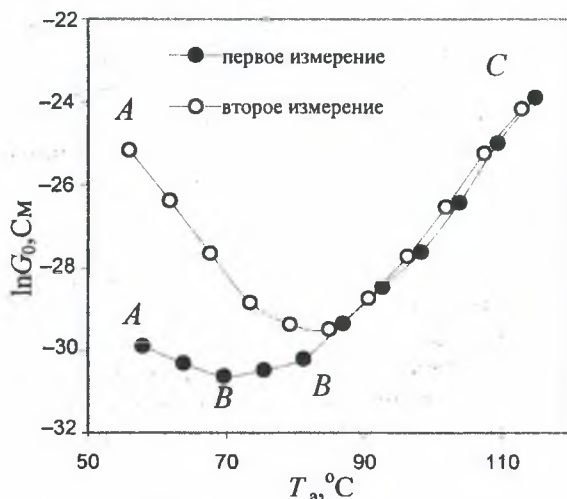


Рис. 3. Зависимость проводимости при температуре 300 К пленки композита PTCDI – PbPc от температуры прогрева при термодесорбции

Когда концентрация адсорбированных примесей высока (т. е. при низких температурах термодесорбции), преобладает электроперенос по непрерывному кластеру фталоцианина свинца. При увеличении температуры термодесорбции происходит уменьшение концентрации адсорбированных примесей, в результате чего проводимость фталоцианинового кластера снижается, а проводимость периленового кластера растет, и при высоких температурах термодесорбции (т. е. при низких концентрациях адсорбированных примесей) преобладает электроперенос по непрерывному кластеру периленового пигмента. При этом проводимость фталоцианинового кластера обусловлена собственными состояниями материала, концентрация которых при термодесорбции увеличивается, а проводимость периленового кластера определяется примесными центрами локализации, концентрация которых при термодесорбции уменьшается.

Результаты, полученные для композита Me-PTCDI – PbPc при первом и втором измерениях, дополняют друг друга. При температурах термодесорбции выше 90°C экспериментальные зависимости, полученные при первом и втором измерениях, практически совпадают, а при более низких температурах эти зависимости отличаются. Различие результатов, полученных при первом и втором измерениях, может быть обусловлено изменением свойств кластера фталоцианина свинца после первого измерения. При измерениях происходит вакуумная термообработка пленок, в результате чего изменяется их морфология и адсорбционно-резистивные свойства. Имеющиеся результаты показывают, что после первого измерения возросла проводимость фталоцианинового кластера и увеличилась его адсорбционная активность, в результате чего концентрация примесей адсорбированных фталоцианином при повторном измерении больше, чем при первом. Так как при температурах термодесорбции выше 90°C экспериментальные зависимости, полученные при первом и втором измерениях, практически совпадают, свойства периленового кластера после первого измерения изменились несущественно.

Заключение. Анализ полученных экспериментальных данных на основе модели прыжковой проводимости позволил установить, что в пленках композита PTCDI – PS прыжковый электроперенос осуществляется по примесным центрам локализации непрерывного проводящего кластера PTCDI; в пленках композита

Me-PTCDI – PbPc при высоких концентрациях адсорбированных примесей прыжковый электроперенос происходит по собственным центрам локализации непрерывного проводящего кластера фталоцианина свинца, а при уменьшении концентрации адсорбированных примесей имеет место переход к проводимости по примесным центрам локализации непрерывного проводящего кластера периленового пигмента.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке электронных устройств на основе композитных пленок, содержащих периленовые пигменты.

Литература

1. Симон, Ж. Молекулярные полупроводники / Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре. – М.: Мир, 1988. – 342 с.
2. Forrest, S. R. Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques / S. R. Forrest // Chem. Rev. – 1997. – Vol. 97. – P. 1793–1896.
3. Почтенный, А. Е. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок N,N'-диметилдиимида перилентетракарбоновой кислоты / А. Е. Почтенный, А. Н. Лаппо // Письма в ЖЭТФ. – 2005. – Т. 31, № 5. – С. 34–40.
4. Морфология и электрофизические свойства тонких лазерно-напыленных пленок диингида перилентетракарбоновой кислоты / А. Н. Лаппо [и др.] // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2003. – Вып. XI. – С. 124–127.
5. Laser beam synthesis of copper phthalocyanine based films with low dimensional structuring / A. V. Misevich [et al.] // Interaction of Radiation with Solids: Proc. 4-th Int. Conf., Minsk, Belarus, 3–5 October 2001 / Belarussian State University. – Minsk, 2001. – P. 360–362.
6. Мисевич, А. В. Метод циклической термодесорбции для исследования электрофизических свойств органических полупроводников / А. В. Мисевич, А. Е. Почтенный, А. Н. Лаппо // Автоматический контроль и автоматизация производственных процессов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 22–24 окт. 2003 г. / БГТУ. – Минск, 2003. – С. 340–342.
7. Шкловский, Б. И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос – М.: Наука, 1979. – 416 с.
8. 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. 56–61.