

В. К. Долгий, ассистент; И. П. Ильюшонок, доцент; А. Е. Почтенный, вед. науч. сотрудник;
А. Л. Пархимович, инженер

ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ БЕЗМЕТАЛЛЬНОГО ФТАЛОЦИАНИНА

The influence of iron ion implantation on the morphology and electrical conduction properties of metal free phthalocyanine thin films was studied. The film morphology was measured by atomic force microscopy method. The electrical conduction properties were measured using the method of cyclic thermal desorption. The results are explained in framework of the two-level hopping conductivity theoretical model.

Введение. Пленки на основе фталоцианинов представляют большой интерес для таких устройств органической электроники, как светоизлучающие диоды, солнечные батареи и газовые сенсоры [1–3].

Электрофизические свойства пленок определяются примесями, сорбированными из окружающей среды, например молекулярным кислородом. Одним из методов повышения стабильности электрофизических свойств фталоцианинов является ионная имплантация, которая позволяет улучшить характеристики этих устройств [4]. В то же время разработка методики 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 структуру и электрофизические свойства пленок безметалльного фталоцианина и сопоставление результатов эксперимента с теоретической моделью прыжковой проводимости в органических материалах с примесями.

1. Методика эксперимента. Пленки безметалльного фталоцианина (Pc) толщиной 200 нм были термически напылены в вакууме 10^{-2} Па на поликоровые подложки с растровой системой электродов. Имплантация положительных ионов железа осуществлялась на установке с контактно-дуговым ионным источником, принцип действия которого основан на низковольтном вакуумном дуговом разряде [5]. Для выбора оптимальной энергии имплантируемых ионов были выполнены расчеты средних проективных пробегов и среднеквадратичных отклонений пробегов ионов железа в безметалльном фталоцианине. Исходя из расчетов, модифицирование пленок безметалльного фталоцианина осуществлялось энергией 15 кэВ, при этом средний проецированный пробег ионов железа в Pc составляет $R_p = 18,7$ нм, а средний продольный страгглинг $\Delta R_p = 4,2$ нм.

Доза облучения, определяемая по силе тока ионного пучка, выбиралась таким образом, чтобы эффективная концентрация ионов железа была примерно на два порядка меньше концентрации молекул в безметалльном фталоцианине, которая составляет $1,69 \cdot 10^{21}$ см⁻³. Исследование структуры поверхности осуществлялось методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе Solver PRO в полуконтактном режиме. 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-имплантированной примеси.

Экспериментальное исследование микроскопических параметров прыжкового электропереноса в пленках безметалльного фталоцианина проводилось с использованием метода циклической термодесорбции, который заключается в изменении концентрации центров локализации в пленках путем изменения концентрации адсорбированной примеси, в частности, адсорбированного кислорода [6]. При этом зависимости измеряемого тока от приложенного напряжения подчинялись закону Ома, а проводимость G зависела от температуры T :

$$G = G_0 \exp(-E_a / kT), \quad (1)$$

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

2. Результаты и их обсуждение. Данные атомно-силовой микроскопии для исходной и легированной ионами железа с максимальной из используемого интервала дозой $4,3 \cdot 10^{17}$ м⁻² пленок приведены на рис. 1 и в таблице. Полученные результаты показывают, что влияние ионной имплантации в используемом интервале доз на топографию поверхности пленок ограничивается некоторым увеличением шероховатости поверхности без кардинального изменения ее структуры.

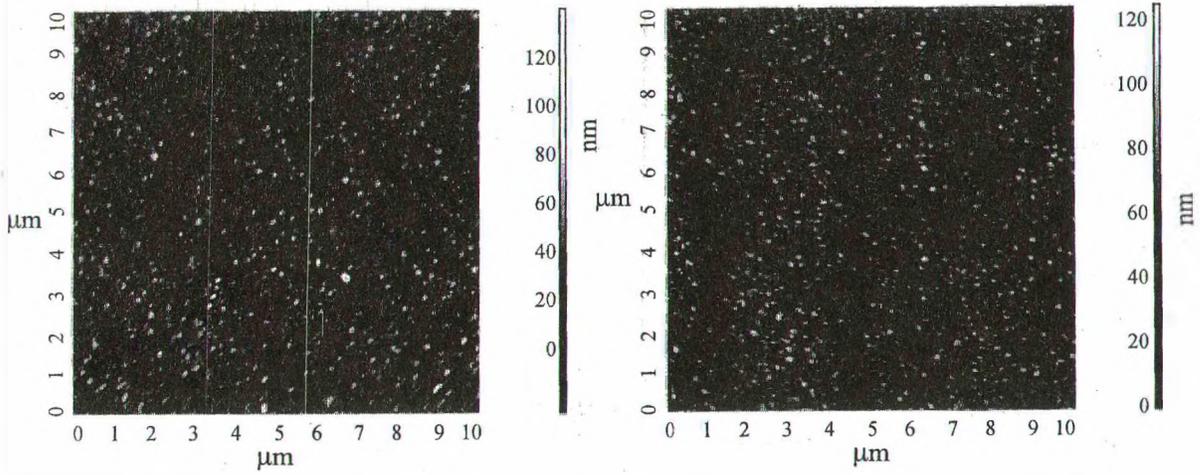


Рис. 1. Изображение поверхности исходной (слева) и ионно-легированной (справа) пленок безметалльного фталоцианина

Таблица. Параметры микрорельефа исходной и ионно-легированной пленок фталоцианина

| Параметры | Исходная | Легированная |
|--|-----------|--------------|
| Количество точек | 65 536 | 65 536 |
| Максимальное значение высоты, нм | 136,8 | 124,65 |
| Минимальное значение высоты, нм | 0 | 0 |
| Размах высот, нм | 136,8 | 124,65 |
| Десять точек по высоте, нм | 65,59 | 63,41 |
| Средняя высота, нм | 46,73 | 59,03 |
| Средняя арифметическая шероховатость, нм | 11,41 | 12,20 |
| Средняя квадратическая шероховатость, нм | 14,36 | 15,22 |
| Асимметрия | 0,401 455 | 0,359 761 |
| Экссесс распределения | 0,269 294 | 0,0147 778 |

Следовательно, изменение электрофизических свойств пленок фталоцианина при имплантации ионов железа можно полагать обусловленным изменением не топографии, а электронной энергетической структуры пленок.

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

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

где α – коэффициент, зависящий от пространственного распределения центров локализации.

Если считать, что разброс уровней энергий в зоне вызван их кулоновским взаимодействием с заряженными дефектами, то энергию активации проводимости и предэкспоненциальный множитель можно считать равными

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

где r – средняя ширина потенциальных барьеров между центрами локализации.

$$G_0 = G_{03} \exp\left[-\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \cdot \frac{\alpha \cdot e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 a E_a}\right], \quad (4)$$

В соответствии с моделью двухуровневого прыжкового электропереноса 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

$$\sigma = (\sigma_{03})_1 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_1 n_1^{1/3}} - \frac{E_{a1}}{kT}\right) + (\sigma_{03})_2 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_2 n_2^{1/3}} - \frac{E_{a2}}{kT}\right), \quad (5)$$

где

$$(\sigma_{03})_1 = \frac{0,64 \cdot 16e^2}{\pi\hbar a_1}, \quad (6)$$

$$(\sigma_{03})_2 = \frac{0,64 \cdot 16e^2}{\pi\hbar a_2}$$

множители, зависящие от радиуса локализации [7]; $\alpha = 1,73$ – перколяционная констан-

та [8]; 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 [9]:

$$E_{a1} = \frac{0,99e^2 n_1^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad E_{a2} = \frac{0,99e^2 n_2^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad (7)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость. При характерных для органических материалов малых значений 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

$$n_1 + n_2 = n = \text{const.} \quad (8)$$

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

$$E_a = -\frac{\partial(\ln \sigma)}{\partial(1/kT)}, \quad \sigma_0 = \sigma \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (9)$$

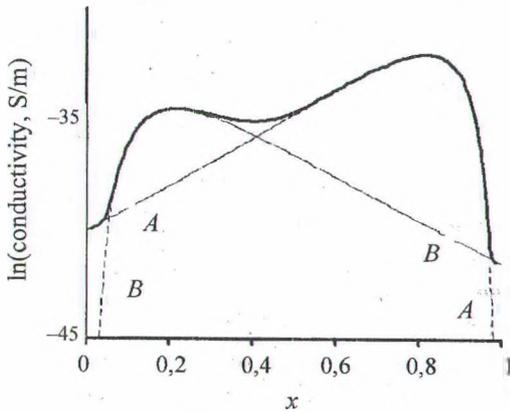


Рис. 2. Зависимость проводимости от относительной концентрации примеси, рассчитанная по формулам (5)–(9).

Результаты расчетов по двухуровневой модели энергии активации проводимости и самой проводимости приведены на рис. 2–3, 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 (5)–(9).

Под величиной x здесь подразумевается отношение $x = n_2 / n$ – относительная концентрация примеси.

Как показывают рис. 2–3, 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 перезахват уровня Ферми примесными состояниями, которые и обеспечивают электроперенос. Однако дальнейшее увеличение концентрации примеси вновь вызывает переход системы к собственной проводимости.

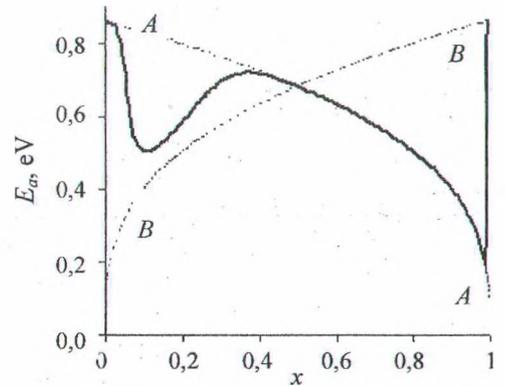


Рис. 3. Зависимость энергии активации проводимости от относительной концентрации примеси, рассчитанная по формулам (5)–(9)

На рис. 4–6 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 – отличаются качественно.

Интерпретация полученных результатов может быть осуществлена на основе модели двухуровневого прыжкового электропереноса [6, 10].

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 адсорбированных молекул кислорода.

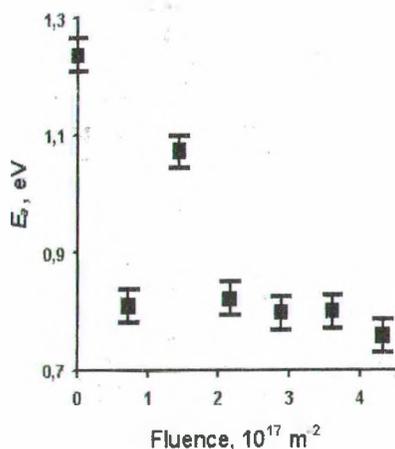


Рис. 4. Зависимость энергии активации проводимости пленки фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа

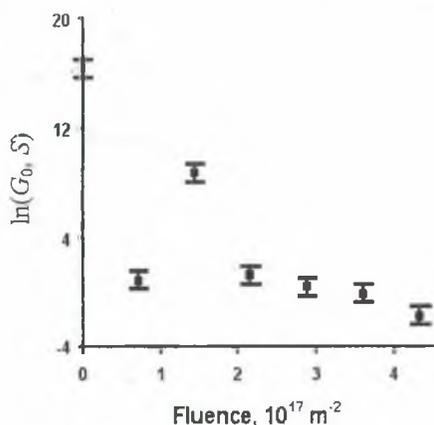


Рис. 5. Зависимость туннельного множителя пленки фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа

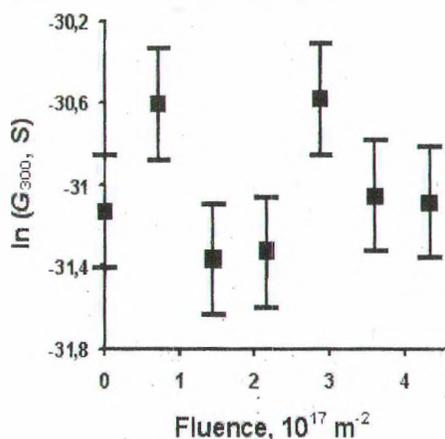


Рис. 6. Зависимость проводимости при температуре 300 К пленки фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа

Качественно поведение расчетных и экспериментальных зависимостей (в том числе для предэкспоненциального множителя, расчетная

концентрационная зависимость которого здесь не приведена) согласуется.

Заключение. Показано, что характер зависимостей электрофизических свойств пленок безметалльного 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» (проекты ГБ21-066, ГБ26-122) и «Электроника» (проект ГБ21-119).

Литература

1. Forrest S. R. Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques // Chem. Rev. – 1997. – Vol. 97. – P. 1793.
2. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. – М.: Мир, 1988. – 342 с.
3. Wright J. D. Gas adsorption and conductivity of phthalocyanines // Progr. Surf. Sci. – 1989. – Vol. 31. – P. 1.
4. Pochtenny A. E., Fedoruk G. G., Ilyushonok I. P. et al. The modified metallophthalocuinines: Electron transport mechanism and gas sensing properties // Electron Technology. – 2000. – Vol. 33, N 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. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29. – № 1. – С. 56.
7. Почтенный А. Е., Богомазова Н. В. Физическая электроника и электронные приборы. – Мн.: БГТУ, 2004. – Ч. 2. – 79 с.
8. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
9. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л., Янчев И. Я. Энергия активации прыжковой проводимости // Письма в ЖЭТФ. – 1971. – Т. 14. – № 5. – С. 348.
10. Почтенный А. Е., Лаппо А. Н. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок N,N-диметилдиимида перилентетракарбонной кислоты // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31. – № 2. – С. 34.