

И.П. Ильюшонок, доцент; А.Е. Почтенный, вед. науч. сотрудник; А.Л. Пархимович, студент

ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА НА ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИН МЕДИ – ПОЛИСТИРОЛ

The effect of adsorbed oxygen on the conductivity of laser evaporated copper phthalocyanines – poly-styrene films of with variable surface topography was studied using the method of cyclic thermodesorption. The results are interpreted in terms of a two-level hopping conductivity model. Microscopic parameters of the electron hopping transport (the radius of electron localization in the intrinsic and impurity states and the concentration of localization centers) are evaluated. The region of oxygen concentration in which the electron transport proceeds by hopping via intrinsic states, or impurity localized electron states, or a combined system involving the states of both types are determined.

Реализация прыжкового механизма проводимости в тонких композитных пленках на основе фталоцианинов, обусловленная локализацией электронов в областях нанометрового размера, требует разработки экспериментальных методов определения параметров локализации электронов и выявления особенностей механизма воздействия примесей на электрофизические, в частности адсорбционно-резистивные, свойства этих пленок, обусловленные их низкоразмерным структурированием.

Целью является разработка методики приготовления тонких композитных пленок фталоцианин – полимер лазерным распылением в вакууме, исследование их структуры и морфологии, разработка теоретических методов описания прыжковой проводимости и экспериментальных методов определения микроскопических параметров электропереноса в композитных пленках на основе фталоцианинов.

Тонкие композитные пленки фталоцианин меди – полистирол толщиной 50 нм с различной концентрацией компонентов получены методом лазерного распыления на подложки композитных мишеней, изготовленных прессованием под давлением мелкодисперсных смесей фталоцианина меди и полистирола. Лазерное распыление композитных мишеней проводилось на установке, изготовленной на базе универсального вакуумного поста ВУП-5 с использованием газового CO₂-лазера ЛГН-703, обеспечивающего плотность потока излучения 30–40 Вт/см² при длине волны 10,6 мкм.

Для повышения качества полученных пленок при лазерном распылении композитных мишеней применен метод, исключающий попадание микрокапель расплава полимера на подложки. Указанный метод подразумевает использование специально сконструированного защитного экрана, собирающего капли расплава полимера и препятствующего попаданию этих капель на подложки. Скорость осаждения композитных пленок составляла ~1 нм/с.

Для контроля скорости осаждения пленок использовался кварцевый резонатор, который располагался в непосредственной близости к подложкам так, чтобы на его поверхности оса-

ждалась пленка такой же толщины, как и на подложках. Частота используемых кварцевых резонаторов составляла 1,5 МГц, измерялась частотомером ЧЗ-33 с точностью 1 Гц, что позволило контролировать толщину осаждаемых пленок.

Экспериментальное исследование микроскопических параметров прыжкового электропереноса в композитных пленках фталоцианин меди – полистирол проводилось с использованием метода циклической термодесорбции [1], который заключается в изменении концентрации центров локализации в пленках путем изменения концентрации адсорбированной примеси, в частности адсорбированного кислорода. Как известно [2], проводимость многих органических пленок зависит от концентрации адсорбированного кислорода, которая, в свою очередь, уменьшается при нагревании образца. Нагревание образца в вакууме до фиксированной температуры задает в образце фиксированную концентрацию кислорода. Охлаждение образца в вакууме от этой температуры позволяет измерить температурную зависимость проводимости при неизменной концентрации кислорода в образце. Нагревание образца до все более высоких температур и измерение температурных зависимостей проводимости при охлаждении от этих температур позволяет получить набор температурных зависимостей проводимости, соответствующих различным концентрациям адсорбированного кислорода в одном и том же образце. Проводимость G фталоцианинов зависит от температуры T как

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

где G_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации проводимости; k – постоянная Больцмана. Поэтому измеренный набор температурных зависимостей позволяет определить, кроме G , набор значений G_0 и E_a , соответствующих различным концентрациям адсорбированного кислорода.

Основой для систематизации данных, полученных методом циклической термодесорбции, может служить связь между величинами

E_a и G_0 , которая отражает компенсационный эффект, или правило Мейера – Нелдела, заключающееся в том, что логарифм предэкспоненциального множителя G_0 в зависимости проводимости G от температуры T линейно увеличивается с ростом энергии активации:

$$\ln G_0 = A + BE_a, \quad (2)$$

где A и B – константы.

Подобная связь может быть теоретически получена из модели двухуровневого прыжкового переноса электронов [3], в которой считается, что одна система уровней соответствует собственным состояниям электронов во фталоцианине, а вторая – состояниям адсорбированного кислорода. Эти две системы уровней отличаются радиусами локализации электронов. Радиус локализации электронов, соответствующий собственным состояниям, обозначим a_1 , а радиус локализации электронов в примесных состояниях соответственно a_2 .

Проводимости G_1 и G_2 , обусловленные каждой системой уровней, можно представить как

$$G_1 = (G_{03})_1 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_1 n_1^{1/3}} - \frac{E_{a1}}{kT}\right), \quad (3)$$

$$G_2 = (G_{03})_2 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_2 n_2^{1/3}} - \frac{E_{a2}}{kT}\right),$$

где G_{03} – постоянная, зависящая от радиуса локализации; $\alpha = 1,73$ [4] – трехмерная перколяционная константа; 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 [5]:

$$E_{a1} = \frac{1,61e^2 n_1^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad E_{a2} = \frac{1,61e^2 n_2^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad (4)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость. Концентрации центров локализации электронов в собственных и примесных состояниях должны быть связаны между собой соотношением

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

так как примесные уровни образуются за счет отщепления уровней от зоны, обеспечивающей электроперенос в материале без примесей. Тогда проводимость в материале, содержащем примеси, будет равна

$$G = G_1 + G_2. \quad (6)$$

При этом температурная зависимость проводимости будет описываться соотношением (1), а

наблюдаемая экспериментально энергия активации проводимости, входящая в это соотношение, может быть вычислена как

$$E_a = -\frac{\partial(\ln G)}{\partial(1/kT)}, \quad (7)$$

что при использовании выражений (3)–(6) приводит к соотношению

$$E_a = \frac{E_{a1}G_1 + E_{a2}G_2}{G_1 + G_2}. \quad (8)$$

Величина предэкспоненциального множителя в температурной зависимости проводимости должна в этом случае вычисляться как

$$G_0 = G \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (9)$$

Соотношения (2)–(9) позволяют интерпретировать данные, полученные методом циклической термодесорбции.

Ранее нами было показано, что в лазерно-напыленных пленках фталоцианина меди и композитов фталоцианин меди – полистирол реализуется прыжковый механизм проводимости [6]. При этом, однако, оставалось неясным, какие центры локализации – примесные или собственные – ответственны за электроперенос. Исследование электрофизических свойств композитных пленок фталоцианин меди – полистирол с использованием метода циклической термодесорбции позволяет установить механизм влияния адсорбированного кислорода на проводимость этих пленок и выявить вклад в проводимость собственных и примесных центров локализации.

Проводимость на постоянном токе пленки фталоцианина меди и композитных пленок фталоцианин меди – полистирол, а также температурные зависимости проводимости в вакууме 10^{-2} Па измерялись электрометром В7Э-42 (Белвар, Минск). При этом использовался метод циклической термодесорбции, описанный выше. По измеренному набору температурных зависимостей определен набор значений предэкспоненциальных множителей G_0 и энергий активации E_a , соответствующих различным концентрациям адсорбированного кислорода.

Результаты, полученные для пленки фталоцианина меди, не содержащей полистирола, при постепенном увеличении температуры пленки от 60 до 120 °С представлены на рис. 1. Полученные данные показывают, что по мере десорбции кислорода наблюдается увеличение как энергии активации проводимости, так и вероятности нерезонансного туннелирования электронов (предэкспоненциального множи-

теля G_0), что соответствует увеличению концентрации центров локализации, обеспечивающих прыжковый электроперенос. Подобного вида зависимости получены для композитных пленок фталоцианин меди – полистирол, приготовленных из мишеней с уменьшающимся содержанием фталоцианина от 100% до 20% мас.

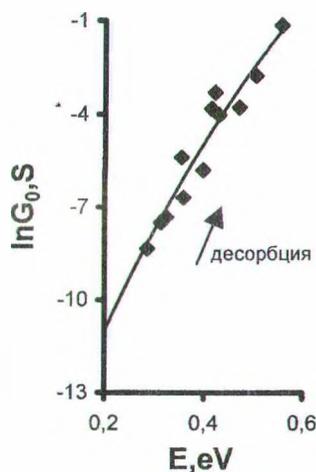


Рис. 1. Связь между предэкспоненциальным множителем G_0 и энергией активации проводимости E_a при различных концентрациях адсорбированного кислорода в пленке фталоцианина меди

Для композитной пленки, полученной из мишени состава 20% мас. фталоцианина меди – полистирол десорбция кислорода приводит к уменьшению значений энергии активации проводимости, сопровождающемуся уменьшением предэкспоненциального множителя G_0 , что соответствует уменьшению концентрации центров локализации (рис. 2).

Полученные результаты могут быть объяснены, если учесть, что в композитных пленках фталоцианин меди – полистирол перенос электронов может осуществляться как по собственным состояниям с радиусом локализации a_1 , так и по примесным состояниям с радиусом локализации a_2 , причем $a_2 < a_1$.

Такое соотношение между радиусами локализации обусловлено тем, что примесное состояние образуется при связывании молекул кислорода молекулами фталоцианинов, в результате чего возникающее примесное состояние изымается из набора собственных электронных состояний и опускается ниже по шкале энергий.

Композитные пленки с высоким содержанием фталоцианина обладают высокими начальными концентрациями адсорбированного кислорода, а проводимость композитной пленки и ее энергия активации обусловлены переносом электронов по собственным состояниям фталоцианина. Десорбция кислорода уменьша-

ет количество примесных состояний и соответственно увеличивает количество собственных состояний, что приводит к росту энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя G_0 (рис. 1). Уменьшение содержания фталоцианина в композитной пленке уменьшает начальную концентрацию адсорбированного кислорода. При этом в композитной пленке, полученной из мишени состава 20% мас. фталоцианина меди – полистирол, происходит пере захват уровня Ферми примесными состояниями, перенос электронов по которым и вносит основной вклад в проводимость композитных пленок при десорбции адсорбированного кислорода. При этом десорбция кислорода уменьшает как энергию активации проводимости, так и величину G_0 (рис. 2).

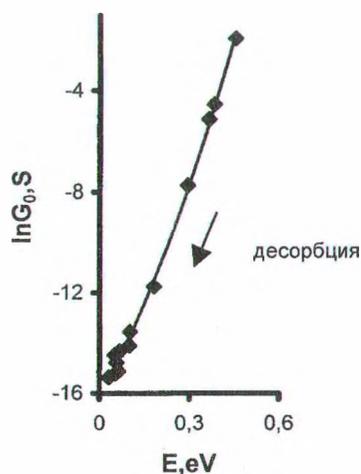


Рис. 2. Связь между предэкспоненциальным множителем G_0 и энергией активации проводимости E_a при различных концентрациях адсорбированного кислорода в композитной пленке, полученной из мишени состава 20% мас. фталоцианина меди – полистирол

Дальнейшее уменьшение содержания фталоцианина в композитной пленке должно сопровождаться дальнейшим уменьшением начальных концентраций адсорбированного кислорода до таких значений, когда при десорбции вновь должен происходить переход от примесной к собственной проводимости. Такой переход наблюдается в композитной пленке, полученной из мишени состава 10% мас. фталоцианина меди – полистирол (рис. 3).

Представление предэкспоненциального множителя G_0 с учетом соотношений (1) и (3) в виде

$$G_0 = G_{03} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha}{a_2 n_2^{1/3}}\right) \quad (10)$$

и использование выражения (4) позволяют по зависимостям $\ln G_0$ от $1/E_a$ для пленки фталоцианина меди и для композитной пленки, полученной из мишени состава 20% мас. фталоцианина меди – полистирол, определить радиусы локализации собственных состояний фталоцианина ($a_1 = 0,49$ нм) и примесных состояний адсорбированного кислорода ($a_2 = 0,31$ нм).

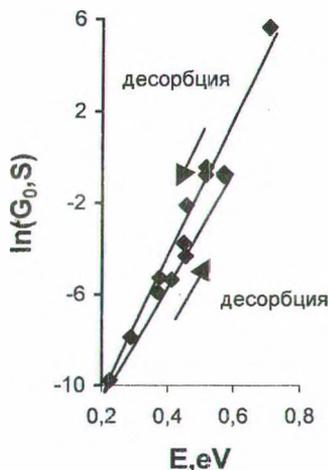


Рис. 3. Связь между предэкспоненциальным множителем G_0 и энергией активации проводимости E_a при различных концентрациях адсорбированного кислорода в композитной пленке, полученной из мишени состава 10% мас. фталоцианина меди – полистирол

При расчетах использованы значения относительной диэлектрической проницаемости из [7], составляющие для указанных пленок соответственно $\epsilon = 3,6$ и $\epsilon = 2,68$. Величина радиуса локализации электронов характеризует высоту потенциальных барьеров между локализованными состояниями. Меньшие значения радиусов локализации свидетельствуют о более высоких потенциальных барьерах, разделяющих локализованные состояния, и соответственно о более глубоком залегании электронных энергетических уровней, обеспечивающих электроперенос.

Таким образом, метод циклической термодесорбции в сочетании с двухуровневой моделью прыжковой проводимости позволяет по виду, ходу и параметрам экспериментальной зависимости предэкспоненциального множителя G_0 в температурной зависимости проводимости от энергии активации проводимости E_a определять численные значения таких параметров прыжкового электропереноса, как концентрация центров локализации и радиусы локализации электронов в примесных и собственных состояниях, а также устанавливать, по каким состояниям (собственным или примесным) осуществляется прыжковый перенос электронов.

Литература

1. Почтенный А.Е., Сагайдак Д.И., Федорук Г.Г., Мисевич А.В. Прыжковая проводимость во фталоцианине меди и композиционных структурах на его основе // Физика твердого тела. – 1996. – Т. 38, № 8. – С. 2592–2601.
2. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. – М.: Мир, 1988. – 342 с.
3. Почтенный А.Е., Мисевич А.В. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца // Письма в ЖТФ. – 2003. – Vol. 29. – С. 56–61.
4. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
5. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л., Янчев И.Я. Энергия активации прыжковой проводимости // Письма в ЖЭТФ. – 1971. – Т. 14, № 5. – С. 348–351.
6. A.E. Pochtenny, A.V. Misevich, O.M. Stukalov. Nanosructured phthalocyanine-polymer composites: preparation, structure, electronic transport mechanism and microsensor application. Proc. of European Conference on Organic Electronics and Related Phenomena 2001 (ECOER'01): Potsdam, Germany, November 18–21, 2001. – P. 60–63.
7. A.V. Misevich, A.E. Pochtenny. The effect of gas adsorbition on hopping conduction in metallophthalocyanines. Electron Technology. – 2000. – Vol. 33, № 1/2. – P. 167–170.