

В.К. Долгий, ассистент; А.В. Мисевич, канд. физ.-мат. наук; А.Л. Пархимович, студент

**ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
БЕЗМЕТАЛЬНОГО ФТАЛОЦИАНИНА**

The effect of ion implantation of iron on the conductivity of metal free phthalocyanine thin films was studied using the method of cyclic thermodesorption. The results are interpreted in terms of a two-level hopping conductivity model. It is show that ion implanted iron is complementary impurity with respect to intrinsic localized electron states of metal free phthalocyanines end competitive impurity with respect to adsorbed oxygen localized electron states.

Фталоцианины – это класс органических полу-проводников. Их особенностью является высокая термическая и химическая стойкость, способность к обратимой сорбции различных субстанций (газов, органических молекул), высокая фоточувствительность. По этой причине они вызывают интерес как молекулярная распознающая часть химических сенсоров и как хромофоры для оптических и оптоэлектронных приложений. Особый интерес в последнее время вызывает их применение для создания электролюминесцентных устройств нового поколения.

Для практических применений фталоцианины приготавливают преимущественно в виде тонких пленок, электрофизические свойства которых определяются примесями, сорбированными из окружающей среды, например молекулярным кислородом. Это ограничивает применимость фталоцианиновых пленок для создания высокостабильных электронных устройств. Одним из методов оптимизации и повышения стабильности электрофизических свойств фталоцианинов является ионная имплантация. Цель данной работы – исследовать влияние имплантации ионов железа на электрофизические свойства безметалльного фталоцианина.

Для получения тонких пленок безметалльного фталоцианина использовался метод термического распыления в вакууме. Пленки безметалльного фталоцианина толщиной 200 нм были осаждены на подложки из полированного поликора. В процессе осаждения температура подложек была комнатная. На подложках имеется система встречно-штыревых никелевых электродов, которая позволяет существенно уменьшить сопротивление пленок.

Для имплантации в пленки ионов железа использовалась установка, собранная на базе промышленного вакуумного поста типа УВН и высоковольтного блока. Принцип работы источника ионов металлов основан на низковольтном вакуумном дуговом разряде, который инициируется между двумя железными электродами. Для выбора оптимальной энергии имплантируемых ионов были выполнены расчеты средних проективных пробегов и среднеквадратичных отклонений пробегов ионов железа в безме-

талльном фтало-цианине. Результаты этого расчета приведены в таблице.

Таблица

**Средние проективные пробеги R_p
и среднеквадратичные продольные $\Delta R_{p\parallel}$
и поперечные $\Delta R_{p\perp}$ отклонения пробегов
ионов железа в безметалльном фталоцианине**

$E, \text{кэВ}$	$R_p, \text{нм}$	$\Delta R_{p\parallel}, \text{нм}$	$\Delta R_{p\perp}, \text{нм}$
8	12,9	2,9	3,3
9	13,9	3,1	3,6
10	15,0	3,3	3,8
11	16,0	3,5	4,0
12	17,0	3,7	4,3
13	18,0	3,8	4,5
14	19,0	4,0	4,7
15	20,0	4,2	4,9
16	20,9	4,4	5,1
17	21,9	4,5	5,3
18	22,9	4,7	5,5
20	24,7	5,0	6,0

Использование ионов с более высокими энергиями приводит к тому, что определяющим эффектом при ионном легировании органических материалов является карбонизация легированного слоя. Исходя из этого, модифицирование пленок безметалльного фталоцианина осуществлялось ионами железа с энергией 15 кэВ. В этом случае средний проективный пробег составляет 20 нм, т. е. 10 % от толщины пленки, а эффективная толщина модифицируемого слоя равна удвоенному среднеквадратичному продольному отклонению пробегов, что составляет 8,4 нм, т. е. 4,2 % от толщины пленки.

Эффективная концентрация ионов железа рассчитывалась по формуле

$$n = \frac{\Phi}{2\Delta R_{p\parallel}}, \tag{1}$$

где Φ – доза облучения.

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 $1,69 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. После

исследования электрофизических свойств исходных пленок проводилась первая ионная имплантация ионов железа с дозой облучения $7,8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, что соответствует эффективной концентрации $9,29 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, после чего электрофизические измерения повторялись. Затем в эти же образцы проводилась вторая имплантация ионов железа с дозой облучения $7,2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, и вновь выполнялись электрофизические измерения. Таким образом, суммарная доза облучения после второй имплантации составила $15,0 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, что соответствует эффективной концентрации ионов железа $1,79 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Электрофизические свойства пленок изучались методом циклической термодесорбции, который позволяет получить температурные зависимости проводимости при различных концентрациях адсорбированного кислорода. Суть этого метода состоит в том, что концентрация адсорбированного в образце газа будет уменьшаться, если при каждом цикле нагревание – охлаждение увеличивать температуру прогрева. Используя несколько таких циклов и производя измерения проводимости в вакууме или в воздухе в процессе охлаждения, можно получить серию температурных зависимостей проводимости при разной концентрации адсорбированного кислорода.

Зависимость проводимости G от температуры T характеризуется энергией активации ϵ и предэкспоненциальным множителем G_0 :

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

В рамках модели прыжковой проводимости [1] величины ϵ и G_0 связаны между собой соотношением

$$G_0 = G_{03} \exp\left(-\frac{2\gamma e^2}{4\pi\epsilon_0\chi a\epsilon}\right), \quad (3)$$

где G_{03} – предэкспоненциальный множитель; γ – константа протекания; χ – относительная диэлектрическая проницаемость материала; a – радиус локализации.

Связь между величинами G_0 и ϵ может служить основой для систематизации результатов измерений температурных зависимостей проводимости, выполненных при различных концентрациях адсорбированного кислорода и, исходя из формулы (3), должна линейризоваться в координатах $\ln G_0 - (1/\epsilon)$. Такая линейная зависимость ранее была получена для таких органических полупроводников, как фталоцианин меди [1], фталоцианин свинца [2], перилен [3].

Однако электрофизические измерения, выполненные для безметалльного фталоцианина, показали, что связь между G_0 и ϵ линейризуется в координатах $\ln G_0 - \epsilon$. На рис. 1 представлены экспериментальные данные, которые отражают

зависимость между $\ln G_0$ и ϵ для трех образцов безметалльного фталоцианина, причем на этом графике совмещены данные для исходных образцов и образцов, подвергшихся ионно-лучевому модифицированию. Полученная взаимосвязь отражает эмпирическое правило Майера – Нэльделя, которое называют также компенсационным эффектом.

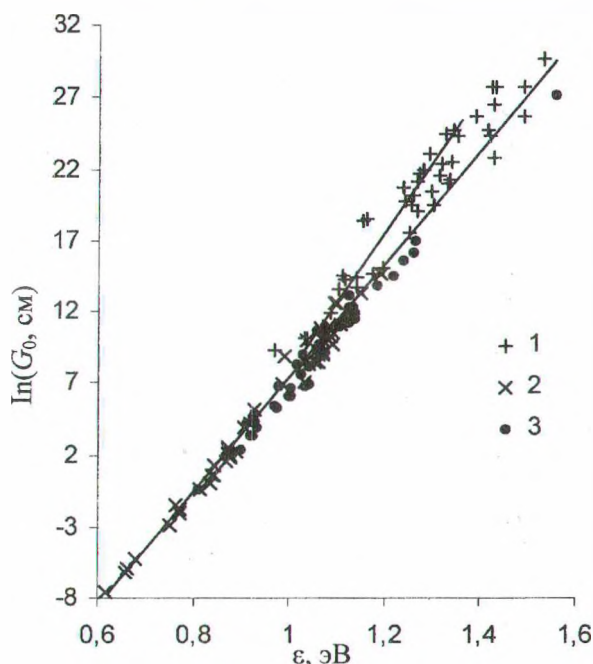


Рис. 1. Связь между предэкспоненциальным множителем G_0 и энергией активации проводимости ϵ для пленок безметалльного фталоцианина (1) и пленок безметалльного фталоцианина модифицированных имплантацией ионов железа с дозой облучения $7,8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (2) и $15,0 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (3)

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

$$G_0 = G_{03} \exp\left(-\frac{2\gamma r}{a}\right), \quad (4)$$

где r – средняя ширина потенциальных барьеров, разделяющих центры локализации. Величина r связана с концентрацией этих центров соотношением

$$r = \frac{\alpha}{n^3}, \quad (5)$$

где α – коэффициент зависящий от пространственного распределения центров локализации. Таким образом, увеличение предэкспоненциального множителя свидетельствует об уменьшении ширины потенциальных барье-

ров и увеличении концентрации центров локализации, по которым происходит перенос электронов.

Ранее методом циклической термодесорбции было показано, что в таких органических полупроводниках, как фталоцианин меди [1], фталоцианин свинца [2], перилена [3], электроперенос может осуществляться как по собственным центрам локализации материала, так и по примесным центрам адсорбированного кислорода. При этом на зависимости $\ln G_0$ от ϵ экспериментальные точки образовывали две ветви, каждая из которых соответствовала собственной или примесной проводимости.

Для некоторых образцов безметалльного фталоцианина, не подвергшихся ионной имплантации, на зависимости $\ln G_0$ от ϵ так же были обнаружены две ветви [4]. При этом при десорбции кислорода предэкспоненциальный множитель сначала уменьшался, а потом начинал увеличиваться, а значит и концентрация центров локализации, обеспечивающих электроперенос, сначала уменьшалась, а потом начинала возрастать. Это позволяет сделать предположение, что при больших концентрациях адсорбированного кислорода проводимость осуществлялась по примесным центрам локализации. При десорбции концентрация этих центров уменьшалась, а концентрация собственных центров локализации увеличивалась, и в результате происходил переход от примесной проводимости к собственной.

Наличие двух ветвей на зависимости $\ln G_0$ от ϵ в пленках безметалльного фталоцианина может быть объяснено на основе модели прыжковой проводимости по двум энергетическим уровням [2], которая применялась ранее для интерпретации электрофизических свойств фталоцианина свинца и перилена. Согласно этой модели концентрации собственных n_1 и примесных n_2 центров локализации связаны между собой соотношением

$$n = n_1 + n_2, \quad (7)$$

где n — концентрация молекул органического полупроводника. Электроперенос происходит по собственным центрам локализации, когда молярная доля примесных центров локализации x превышает 0,5. Такой электроперенос наблюдался ранее в пленках фталоцианина меди и фталоцианина свинца. Когда при десорбции кислорода x становится меньше 0,5, происходит переход к проводимости по примесным центрам локализации. Именно такой переход при десорбции кислорода наблюдался ранее в пленках фталоцианина свинца [2] и не наблюдался в пленках фталоцианина меди, которые гораздо сильнее связывают ки-

слород [3]. Когда величина x становится меньше 0,1, возможен переход к проводимости по собственным центрам локализации. Такой переход при десорбции кислорода наблюдался ранее в пленках перилена, и, возможно, именно такой переход происходит в пленках безметалльного фталоцианина. В молекулах перилена и безметалльного фталоцианина отсутствует металлический ион, что и предопределяет невысокую концентрацию адсорбированного кислорода в пленках этих органических полупроводников.

При имплантации ионов железа в пленках безметалльного фталоцианина образуются центры локализации, обусловленные 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. Внедренные в пленку центры локализации являются дополнительной примесью, если их энергия близка к энергии центров локализации, по которым осуществляется электроперенос, в противном случае — внедренные центры являются конкурирующей примесью.

На рис. 1 точки, соответствующие ионно-имплантированному безметалльному фталоцианину принадлежат той ветви, которая соответствует собственной проводимости в исходном безметалльном фталоцианине. Это указывает на то, что центры локализации, обусловленные ионной имплантацией, являются дополнительной примесью по отношению к собственным центрам локализации и конкурирующей примесью по отношению к центрам локализации адсорбированного кислорода.

На рис. 2 представлена зависимость энергии активации проводимости от эффективной концентрации ионно-имплантированной примеси для пяти образцов безметалльного фталоцианина. Уменьшение энергии активации после первой имплантации и соответствующее уменьшение предэкспоненциального множителя свидетельствует об уменьшении концентрации центров локализации, обеспечивающих электроперенос. Такое уменьшение может быть связано либо с переходом к проводимости по ионно-имплантированным центрам локализации, либо с уменьшением концентрации собственных центров локализации вследствие частичной деструкции молекул безметалльного фталоцианина при ионной имплантации. Увеличение энергии активации после второй ионной имплантации и соответствующее увеличение предэкспоненциального множителя, а следовательно и концентрации центров локализации, по которым происходит электроперенос, уже не может быть объяснено деструкцией безме-

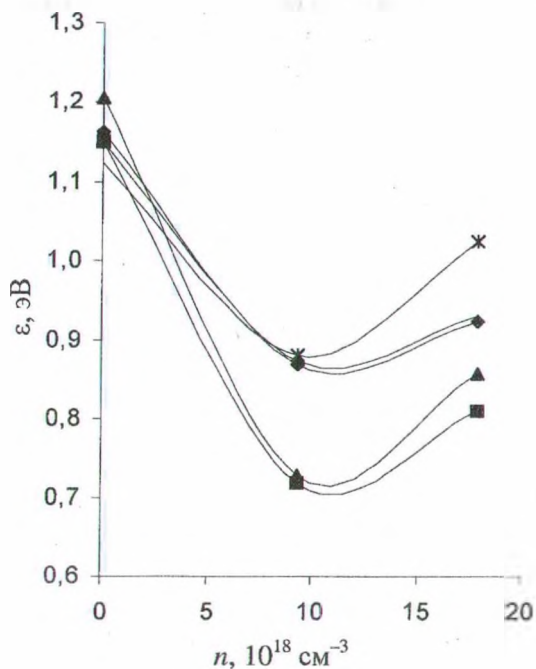


Рис. 2. Зависимость энергии активации проводимости ϵ пленок безметалльного фталоцианина от эффективной концентрации имплантированных ионов железа. Данные приведены для пяти образцов

тального фталоцианина. Следовательно, после второй имплантации проводимость осуществляется по центрам локализации ионно-имплантированной примеси.

Выполненное исследование позволило установить закономерности изменения электрофизических параметров тонких пленок безметалльного фталоцианина при их модифицировании ионной имплантацией ионов железа. Используя метод циклической термодесорбции, было показано, что при эффективных концентрациях внедренной примеси до $1,79 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ связь между предэкспоненциальным множителем и энергией активации проводимости подчиняется эмпирическому правилу Майера — Нельделя. Для объяснения полученных результатов использовалась модель прыжковой проводимости по двум энергетическим уровням. В результате было установлено, что в безметалльном фталоцианине

электроперенос может происходить как по собственным центрам локализации материала, так и по примесным центрам локализации адсорбированного кислорода, причем при десорбции кислорода происходит переход от примесной проводимости к собственной. Имплантируемая примесь является дополнительной примесью по отношению к собственным центрам локализации безметалльного фталоцианина и конкурирующей примесью по отношению к центрам локализации адсорбированного кислорода. Изменение электрофизических свойств материала может быть обусловлено не только введением имплантируемой примеси, но и частичной деструкцией безметалльного фталоцианина.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке методов ионно-лучевого модифицирования тонкопленочных органических полупроводников, применяемых в органической электронике, в частности для оптимизации свойств химических сенсоров и органических электролюминесцентных устройств нового поколения (OLED).

Литература

1. Misevich A.V., Pochtenny A.E. The effect of gas adsorption on hopping conduction in metallophthalocyanines // *Electron Technology*. – 2000. – Vol. 33, № 1/2. – P. 167–170.
2. Почтенный А.Е., Мисевич А.В. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца // *Письма в ЖТФ*. – 2003. – Т. 29, № 1. – С. 56–61.
3. Морфология и электрофизические свойства тонких лазерно-напыленных пленок диангидрида перилентетракарбоновой кислоты / А.Н. Лаппо, А.Е. Почтенный, А.В. Мисевич, О.М. Стукалов / *Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. науки и информ.* – 2003. Вып. XI. – С. 124–127.
4. Долгий В.К., Пархимович А.Л. Исследование электрофизических свойств тонких термически напыленных пленок безметалльного фталоцианина // *Труды БГТУ. Серия VI. Физ.-мат. науки и информ.* – 2004. – Вып. XII. – С. 78–80.