

тенциальная. Случайные выбросы жидкости, если они не пересекают силовую границу, опять возвращаются в резервуар и присоединяются к сплошной массе жидкости, объем которой может изменяться в пределах изопотенциальной границы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вислович А.Н. Магнитные резервуары.- Тр. БГТУ, Сер.V, вып.2. - 1995.- С.66-76.
2. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика.- М.: Мир, 1989.
3. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости.- М.: Химия, 1989.
4. Блум Э.Я., Майоров М.М., Цеберс А.О. Магнитные жидкости.- Рига: Зинатне, 1989.
5. Баштовой В.Г., Берковский Б.М., Вислович А.Н. Введение в термомеханику магнитных жидкостей.- М.: ИВТАН, 1985.
6. Вислович А.Н. Феноменологическое уравнение статического намагничивания магнитных жидкостей // Магнитная гидродинамика. 1990. № 2.-С.54-60.
7. Бакаленко В.И., Вислович А.Н., Медведев В.Ф. Движение капель магнитной жидкости в неоднородном магнитном поле.// Весці АН БССР. Сер. фіз.-энерг. навук.- 1990.- С. 86-90.

УДК 539.213.2

В.К.Долгий, аспирант;  
И.П.Ильюшонок, ассистент;  
А.В.Мисевич, аспирант;  
А.Е.Почтенный, доцент

#### ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ЛАЗЕРНО-НАПЫЛЕННЫХ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ

CuPc thin films were prepared by the lazer-activated evaporation method and the electrophysical and sensor properties of this films were studies. The influence of sorbed oxygen on temperature dependence of conductivity is analyzed. A change of conductivity of films at sorption of NO<sub>2</sub> gas is studied.

1. Введение. Органические полупроводники, и в частности металлфталоцианины, являются перспективными электронными материалами. Широко исследуются возможности их применения в солнечных батареях, полевых транзисторах, устройствах памяти и газовых сенсорах [1,2].

В отличие от ряда других органических полупроводников, металлфталоцианины обладают исключительной термической и химической устой-

чивостью, они легко кристаллизуются, что позволяет достичь рекордной для органических веществ степени очистки  $10^{14}$  -  $10^{16}$  атомов примеси в  $1 \text{ см}^3$ . Но такая чистота, по-видимому, может быть достигнута лишь только непосредственно после многократной сублимации в высоком вакууме, реально же металлфталоцианины, как и все органические полупроводники, содержат большое количество примесей в виде молекул газа, сорбированных из окружающей среды. Сорбированные молекулы газов оказывают влияние на электрофизические свойства органических полупроводников, и в особенности на электрофизические свойства металлфталоцианинов. Именно на этом эффекте основано применение металлфталоцианинов в качестве химических сенсоров.

К настоящему времени синтезировано очень большое количество самых разнообразных фталоцианинов с практически любыми органическими заместителями в бензольных кольцах и абсолютным большинством элементов в качестве центрального иона молекулы [1].

В литературе имеется множество публикаций, в которых изучаются сенсорные и электрофизические свойства тонких вакуумно-напыленных пленок тех или иных металлфталоцианинов [2]. Экспериментальные данные из этих публикаций очень трудно поддаются систематизации, а иногда противоречат друг другу. Тем не менее было установлено, что определяющее влияние на электрофизические и сенсорные свойства этих веществ оказывает морфология образцов и концентрация сорбированных газов. Эти параметры очень трудно контролировать, с чем и связано отсутствие, на первый взгляд, корреляции между приводимыми в литературе данными различных авторов.

Практически отсутствуют в литературе сведения о механизмах сорбции газов на поликристаллических фталоцианиновых пленках, что затрудняет анализ кинетических кривых сорбции.

В данной работе приводятся ряд экспериментальных результатов по электрофизическим и сенсорным свойствам тонких лазерно-напыленных пленок фталоцианина меди. Анализируется влияние сорбированного кислорода на ход температурной зависимости проводимости и вычисляются параметры электропереноса. Изучается кинетика изменения проводимости пленок при сорбции  $\text{NO}_2$ .

2. Теоретическая часть. Большинство органических материалов, в том числе и металлфталоцианины, относится к системам с прыжковым механизмом проводимости [1-4], который может быть описан как процесс изознергетического туннелирования [5]. В такой модели температурная зависимость проводимости обусловлена не изменением вероятности каждого отдельно взятого прыжка электрона между соседними центрами лока-

лизации [6], а изменением чисел заполнения локализованных состояний при изменении температуры.

Прыжковая проводимость при случайном пространственном расположении центров локализации с концентрацией  $N$  может быть описана соотношением [7]

$$G = G_{03} \exp(-\alpha / aN^{1/3} - \varepsilon/kT), \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  - энергия активации проводимости,  $\alpha = 1,73$  - константа протекания,  $a$  - радиус локализации электронов,  $k$  - постоянная Больцмана. Величина предэкспоненциального множителя  $G_{03}$  зависит от геометрической формы и размеров образца. Также она может иметь зависимость от  $a$ ,  $N$  и  $T$ , но более слабую, чем экспоненциальная [7], и поэтому ею можно пренебречь.

Температурную зависимость проводимости обычно описывают соотношением

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

При этом предполагается, что предэкспоненциальный множитель  $G_0$  и энергия активации не зависят от температуры. Но это предположение для металлфталоцианинов не выполняется, так как температура оказывает сильное влияние на сорбционные процессы, а следовательно, и на концентрацию центров локализации, которая в свою очередь определяет значения  $G_0$  и  $\varepsilon$ . Сопоставляя выражения (1) и (2), получим:

$$G_0 = G_{03} \exp(-\alpha/aN^{1/3}). \quad (3)$$

Величина  $G_0$  определяет вероятность туннелирования между отдельными центрами локализации.

Учитывая малую ширину разрешенных энергетических зон в молекулярных кристаллах, и в частности в металлфталоцианинах, при малых концентрациях центров локализации можно пренебречь шириной зоны, по которой осуществляется электроперенос, и вычислить энергию активации проводимости как положение уровня Ферми относительно пика плотности электронных состояний в этой зоне [7]:

$$\varepsilon = \mu = e^2 / \chi r = (4\pi N/3)^{1/3} e^2 / \chi, \quad (4)$$

где  $\chi$  - относительная диэлектрическая проницаемость материала,  $r$  - среднее расстояние между центрами локализации.

Исключая  $N$  из выражений (3) и (4), получим

$$G_0 = G_{03} \exp(-\alpha (4\pi/3)^{1/3} e^2 / \chi a \varepsilon). \quad (5)$$

Полученное выражение связывает между собой энергию активации  $\varepsilon$  и предэкспоненциальный множитель  $G_0$  и описывает компенсационный

эффект в материалах с прыжковой проводимостью, который заключается в том, что материалы имеют тем большую величину множителя  $G_0$ , чем больше у них энергия активации. Таким образом, связь между  $G_0$  и  $\varepsilon$  оказывает взаимно компенсирующее влияние на величину проводимости. Мейер и Нелдел, обнаружившие в 1937 году компенсационный эффект, эмпирически описали его следующим соотношением [8]:

$$\varepsilon = A + B \lg G_0, \quad (6)$$

где  $A$  и  $B$  – константы для группы однородных материалов. Выражение (5) может быть сведено к выражению (6), если ограничиться линейным членом разложения в ряд  $\lg G_0$  по степеням величины, обратной показателю экспоненты в формуле (5) [9].

С ростом концентрации центров локализации соответственно увеличивается ширина пика плотности электронных состояний, по которым осуществляется электроперенос. Тогда энергия активации проводимости с точностью до  $kT$  равна [5]

$$\varepsilon = \mu - \Delta / 2. \quad (7)$$

Поскольку  $\Delta$  увеличивается с ростом  $G_0$ , то при больших значениях  $G_0$  измеряемые значения  $\varepsilon$  должны быть меньше, чем рассчитанные по формуле (6), что также является отклонением от эмпирического правила Мейера-Нелдела.

Таким образом, в случае прыжковой проводимости может наблюдаться отклонение от правила Мейера-Нелдела в области как малых, так и больших концентраций центров локализации.

3. Экспериментальная часть. Тонкие пленки фталоцианина меди были получены лазерным распылением в вакууме. Применение этого метода позволяет избежать деструкции органических молекул в момент их испарения, попадания на подложку больших кластеров испаряемого вещества, значительно улучшает морфологию пленок и стабильность их параметров. Установка получения тонких органических пленок методом лазерного распыления собрана на базе универсального вакуумного поста ВУП-5М. Источником излучения является газовый  $\text{CO}_2$ -лазер ЛГН-703, излучающий в ИК-области спектра (длина волны 10,6 мкм) и обеспечивающий плотность потока излучения 30-40 Вт/см<sup>2</sup>. Процесс напыления производится со скоростью около 1 нм/с при остаточном давлении в вакуумной камере 10 мПа. Толщина получаемых пленок контролировалась непосредственно в процессе напыления по частоте кварцевого резонатора.

Напыление производилось на поликоровые подложки размером 11x14 мм<sup>2</sup> со встречно-штыревой системой никелевых электродов при комнатной температуре. Оптическая спектроскопия в видимой и инфра-

красной области спектра подтвердила отсутствие деструкции молекул фталоцианина меди в процессе напыления и позволила установить, что получаемые пленки кристаллизуются в  $\alpha$ -фазе.

Первоочередной задачей при исследовании электрофизических свойств лазерно-напыленных пленок фталоцианина меди является установление их механизма проводимости. Фактически единственным однозначным свидетельством прыжкового механизма проводимости является наличие линейной экспериментальной зависимости логарифма сопротивления от характерной длины прыжка электрона, обратно пропорциональной кубическому корню из концентрации центров локализации  $N$  [7]. В связи с этим была изучена дозовая зависимость проводимости при ионной имплантации атомарных положительных ионов кислорода с энергией 3 кэВ. Как показали расчеты пробегов на ЭВМ (программа TRIM-88), средний проецированный пробег  $R_p$  ионов кислорода во фталоцианинах меди при этой энергии составляет 19,6 нм, то есть примерно половину толщины пленки, а среднеквадратичный разброс пробегов ионов кислорода при таких условиях равен 9,7 нм. Имплантация осуществлялась на установке с высокочастотным ионным источником при плотности ионного тока 3,5 мкА/см<sup>2</sup>. Сопротивление ионно-легированных образцов измерялось на постоянном токе при комнатной температуре электрометром В7Э-42 сразу после имплантации в вакууме 5 мПа непосредственно в приемной камере имплантатора. Доза облучения оценивалась по току ионного пучка. При этом предполагалось, что концентрация создаваемых в пленке центров локализации пропорциональна дозе облучения  $\Phi$ , то есть количеству падающих на единицу площади поверхности образца ионов. Полученная зависимость представлена на рис. 1.

Поскольку проводимость металлфталоцианинов весьма чувствительна к сорбируемому кислороду, выяснение механизма проводимости тонких лазерно-напыленных пленок фталоцианина меди целесообразно провести, используя изменение концентрации центров локализации, обусловленных присутствием кислорода в пленке.

Концентрация сорбированного кислорода сильно влияет на ход температурных зависимостей проводимости вследствие десорбции кислорода при нагревании. В это же время при достаточно быстром охлаждении ( $\approx 2$  К/мин) при измерениях на воздухе обратный процесс сорбции кислорода не успевает оказать влияние на температурную зависимость проводимости  $G$  образца, и она является линейной в координатах  $\lg G - 1/T$ , что позволяет определить энергию активации проводимости  $\varepsilon$  и предэкспоненциальный множитель  $G_0$ .

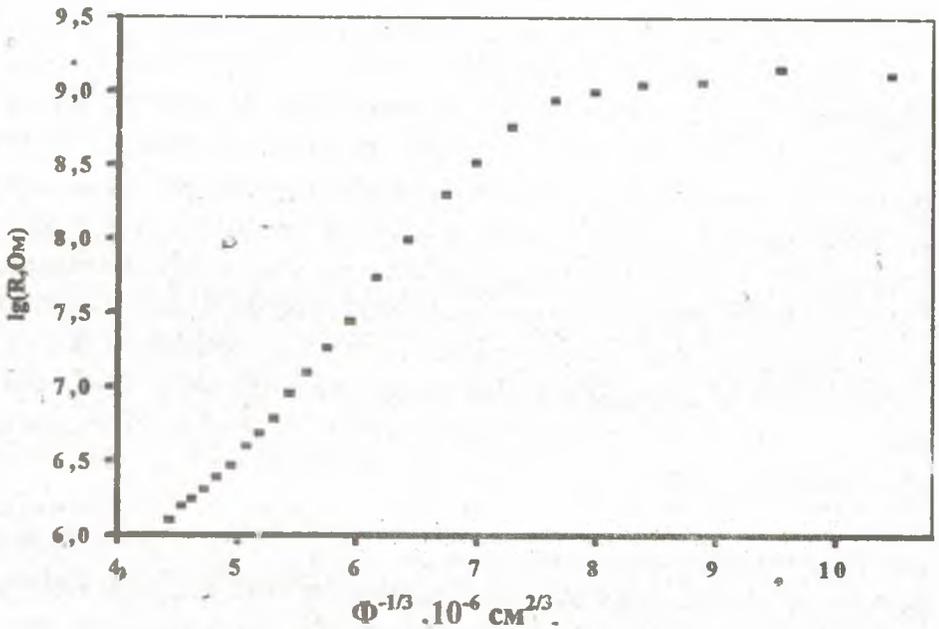


Рис.1. Экспериментальная дозовая зависимость проводимости лазерно-напыленных пленок фталоцианина меди при ионной имплантации атомарного кислорода.

Для определения этих величин были измерены температурные зависимости проводимости полученных образцов на воздухе и в вакууме при давлении 10 мПа в диапазоне температур 20–130° С. Измерения осуществлялись электрометром В7Э-42 при напряжении на образце 30 В в режиме непрерывного изменения температуры. Типичный вид получаемых зависимостей показан на рис. 2.

Для изучения сенсорных свойств лазерно-напыленных слоев фталоцианина меди были получены кинетические характеристики сенсорного отклика при температуре 100° С в виде тока при измерительном напряжении 10 В в потоке сухого воздуха с добавкой диоксида азота в количестве 1,7 ppm, истекающего из диффузионного источника. Измерения проводились в течение длительного времени, чтобы добиться стационарного значения тока. Полученные результаты представлены на рис. 3 в координатах  $I/I_0$  —  $t$  (мин) и на рис. 4 в координатах  $I/I_0$  —  $lqt$ , вид которых соответствует кинетике Рогинского-Зельдовича-Еловича [10].

4. Обсуждение полученных результатов. Полученная нами зависимость логарифма сопротивления пленок CuPc от величины  $\Phi^{-1/3}$ , обратной кубическому корню от количества имплантированного кислорода, в интервале доз  $4 \cdot 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$  линейна, что может расцениваться как доказательство прыжкового механизма проводимости во фталоцианине меди. Откло-

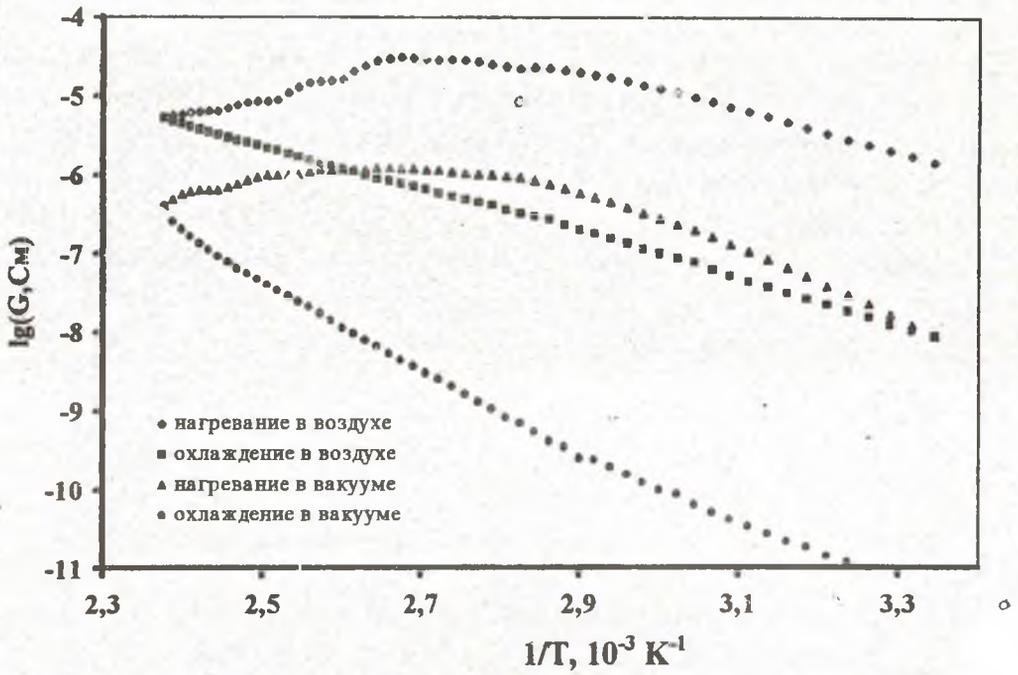


Рис.2. Температурные зависимости проводимости зернонапыленных пленок фталоцианина меди в воздухе и в вакууме.

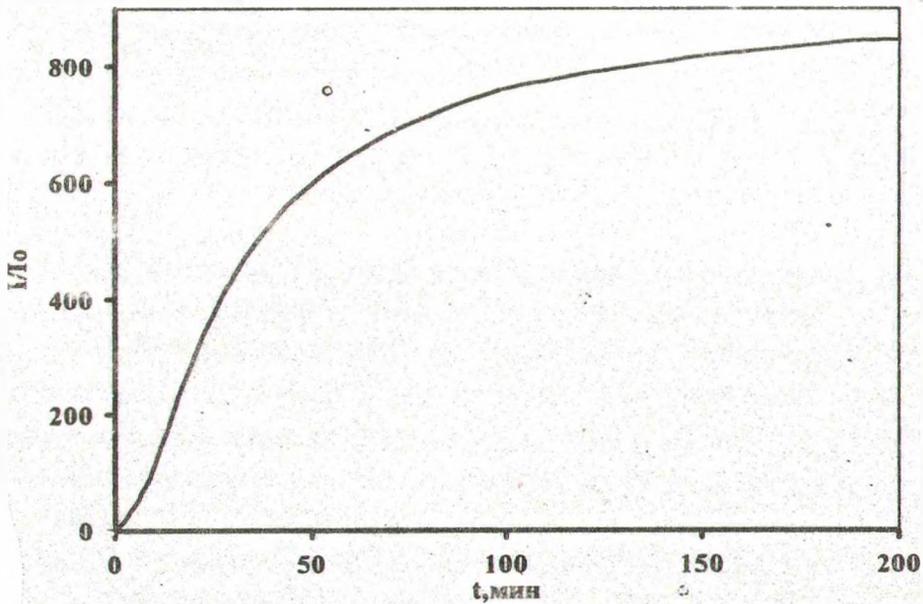


Рис.3. Кинетическая кривая изменения тока проводимости в лазерно-напыленных пленках фталоцианина меди при сорбции диоксида азота.

нение от линейности при больших дозах является общим свойством концентрационных зависимостей прыжковой проводимости и наблюдается как в легированных полупроводниках [7], так и в органических материалах [11,12] при  $1/aN^{1/3} \sim 10$ . Полагая эффективную толщину легированного слоя равной  $2\Delta R_p$ , получим выражение для эффективной концентрации примесных центров локализации [12]:

$$n = \Phi / 2\Delta R_p, \quad (8)$$

что позволяет оценить радиус локализации во фталоцианине меди ( $a=60$  пм).

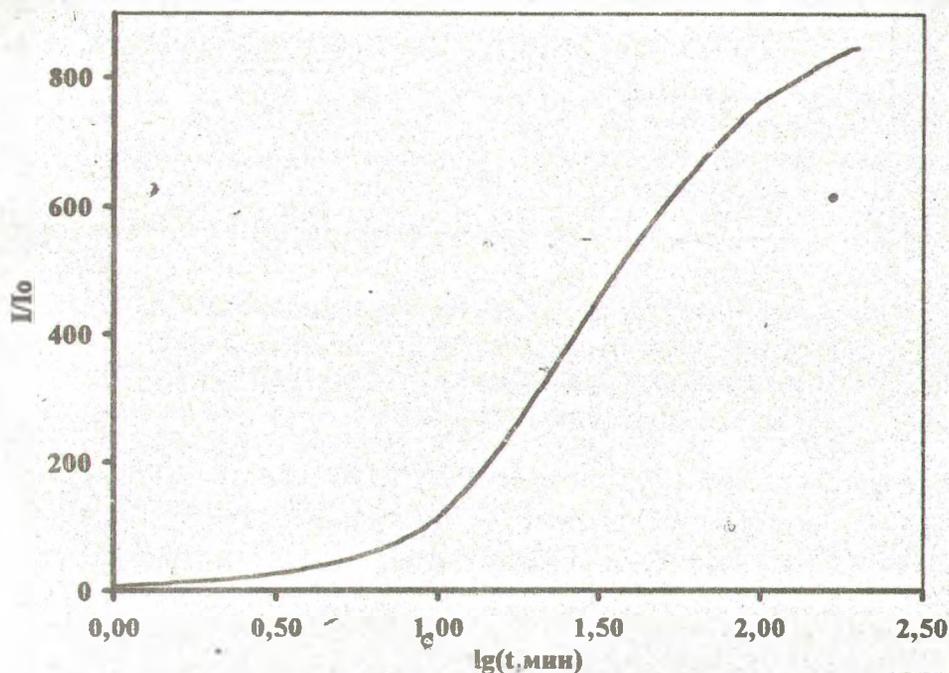


Рис.4. Кинетическая кривая изменения тока проводимости в лазерно-напыленных пленках фталоцианина меди при сорбции диоксида азота, выявляющая двухстадийность процесса.

По результатам измерения температурной зависимости проводимости на воздухе и в вакууме были рассчитаны энергии активации и предэкспоненциальные множители. Основой для систематизации этих данных может служить связь между величинами  $G_0$  и  $\epsilon$ , которая отражает компенсационный эффект Мейера-Нелдела (5). Согласно этой зависимости, экспериментальные результаты были представлены в координатах  $\lg G_0 - 1/\epsilon$  (рис. 5). Через полученные точки по методу наименьших квадратов была проведена прямая, по наклону которой произведена оценка радиуса локализации электрона ( $a = 100$  пм).

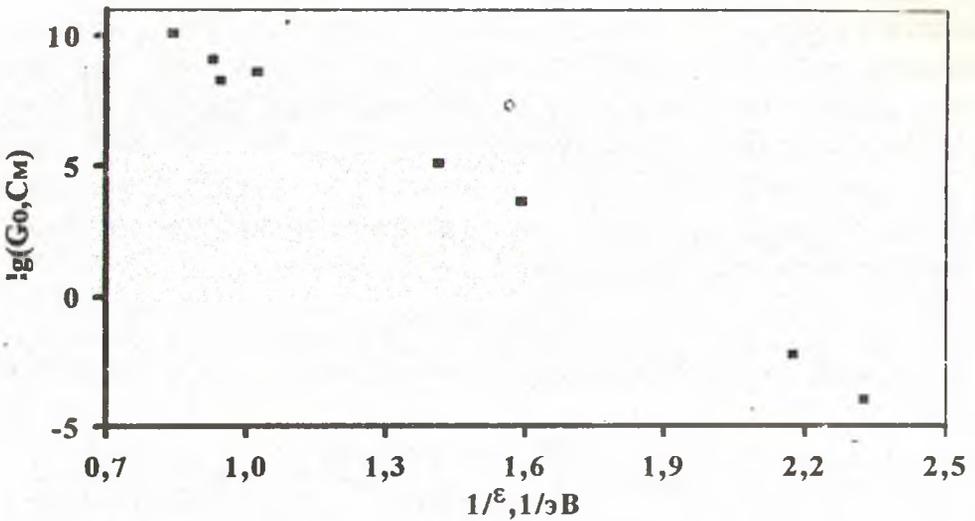


Рис.5. Экспериментально полученная связь предэкспоненциального множителя и энергии активации проводимости в лазерно-напыленных пленках фталоцианина меди.

Таким образом, как дозовая зависимость проводимости, так и температурные зависимости проводимости при разных концентрациях центров локализации подтверждают предположение о прыжковом механизме проводимости в лазерно-напыленных пленках фталоцианина меди.

Кинетические кривые изменения проводимости при сорбции диоксида азота (рис.3) показывают монотонное изменение проводимости лазерно-напыленных пленок фталоцианина меди с последующим достижением стационарного значения. Представленные в координатах  $G/G_0 - \lg t$  (рис.4), они обнаруживают два прямолинейных участка, что указывает на стадийность процесса сорбции  $NO_2$ . Более детально проанализировать этот процесс не представляется возможным из-за отсутствия теории сенсорного отклика металлфталоцианинов. Тем не менее, можно выделить несколько параметров электропереноса, изменение которых при сорбции  $NO_2$  способно существенно изменять электрофизические свойства металлфталоцианинов. Это параметры, входящие в выражение (1): концентрация центров локализации, энергия активации проводимости и радиус локализации электрона. Таким образом, стадийность процесса изменения электропроводности лазерно-напыленных пленок фталоцианина меди при сорбции  $NO_2$  может быть обусловлена как стадийностью самого процесса сорбции, так и стадийностью изменения электрофизических свойств, когда изменение электропроводности на разных стадиях вызывается разными параметрами электропереноса.

Заключение. Полученные результаты свидетельствуют о реализации прыжкового механизма проводимости в лазерно-напыленных пленках фталоцианина меди. Произведенные на основе экспериментальных данных оценки радиуса локализации электронов показывают, что во фталоцианине меди эта величина близка к радиусу атомной волновой функции. Данные по кинетике сенсорного отклика на диоксид азота выявляют наличие двух стадий этого процесса. Установление причин этой двухстадийности требует дополнительных исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Симон Ж., Андре Ж. Молекулярные полупроводники. - М.: Мир, 1988.
2. Wright J.D. Gas adsorption and conductivity of phthalocyanines // Progress in surface science. 1989. V. 31, no. 1/2. P.1- 60.
3. Поуп М., Свенберг Ч. Электрические процессы в органических кристаллах. Т.2 - М.: Мир, 1985.
4. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. - М.: Мир, 1970.
5. Почтенный А.Е. О концентрационной зависимости энергии активации прыжковой проводимости // Докл. АН БССР. 1989. Т.33, N 7. С. 617-620.
6. Маделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния. - М.: Наука, 1985.
7. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л., Янчев И.Я. Энергия активации прыжковой проводимости // Письма в ЖЭТФ. 1971., Т.14, N 5. С.348 - 351.
8. Meyer W., Neldel H. A relation between the energy constant  $\epsilon$  and the quantity constant  $a$  in the conductivity - temperature formula for oxide semiconductors (data given for  $TiO_2$ ,  $ZnO_2$ ,  $Fe_2O_3$  and  $U_2O_3$ )// Zs.Techn.Phys. 1937. V.18, P.588 - 593.
9. Почтенный А.Е., Ратников Э.В. О природе компенсационного эффекта в полимерах // Докл. АН БССР. 1981. Т.25, N 10. С. 896 - 898.
10. Рогинский С.З. Гетерогенный катализ. Некоторые вопросы теории. - М.: Наука, 1979.
11. Алешин А.Н., Грибанов А.В., Добродумов А.В., Суворов А.В., Шлимак И.С. Электрофизические свойства пленок полимера ПМ, подвергнутых ионной бомбардировке // ФТТ. 1989. Т.31, N 1. С.12-18.
12. Буренков А.Ф., Ильюшонок И.П., Почтенный А.Е. О проводимости приповерхностных ионно-легированных слоев органических материалов // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990. N 6. С.123 - 127.