3. Марчук Г.И Методы вычислительной математики.–М: Наука, 1989.
4. Вислович А.Н., Сухоцкий А.Б. Трансформация пространственной гармоники магнитостатического поля в слое магнитной жидкости // Инженерно-физический журнал. – Минск, 2002. (в печати).

УДК 539.213.2

А.Н. Лаппо, студентка; А.В. Мисевич, ассистент;
А.Е. Почтенный, ст. науч. сотрудник; О.М. Стукалов, мл. науч. сотрудник

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ЛАЗЕРНО-НАПЫЛЕННЫХ ПЛЕНОК N,N-ДИМЕТИЛДИИМИДА ПЕРИЛЕНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

The structural and electrical conduction properties of perylene based thin films were investigated depending on the substrate temperature and on the adsorbed oxygen concentration. It is shown that the grain boundary defines the hopping conduction in thin polycrystalline perylene based films.

1. Введение

Поликристаллические пленки органических красителей являются перспективными материалами для оптоэлектроники, газовой сенсорики и молекулярной электроники [1]. Однако их промышленное применение сдерживается недостаточным знанием механизма электропереноса в этих пленках. В частности, неизвестно, какими конкретно структурными элементами – зернами или межзеренными границами – определяется проводимость поликристаллических органических пленок. Данная работа посвящена выяснению роли зерен и межзеренных границ в проводимости поликристаллических пленок N,N-диметилдиимида перилентетракарбоновой кислоты (МДПТК) путем сопоставления морфологии, оптических спектров и электрофизических характеристик пленок.

2. Методика эксперимента

Пленки МДПТК были получены методом лазерного распыления в вакууме порошкообразной мишени с последующим осаждением газообразных продуктов распыления на подложки из слюды для исследования морфологии методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), поликора с встречно-штыревой системой электродов для электрофизических измерений и стекла для оптических измерений. При этом одна серия образцов была напылена на подложки с температурой 20°С, а другая серия – на подложки с температурой 150°С.

Морфология поверхности пленок изучалась на атомно-силовом микроскопе Фемтоскан-001. Спектры поглощения в видимой области были получены на спектрофотометре SPECORD M40. Проводимость на постоянном токе и температурная зависимость проводимости в вакууме 10^{-2} Па измерялась электрометром В7Э-42. При этом использовался описанный ранее [2] метод циклической термодесорбции, заключающийся в следующем. Как известно [1,2], проводимость органических красителей, включая МДПТК, 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 молекул кислорода. Охлаждение образца в вакууме от этой температуры позволяет измерить температурную зависимость проводимости при неизменной концентрации кислорода в образце.

Последовательное 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. Поскольку зависимость проводимости образца G зависит от температуры T как

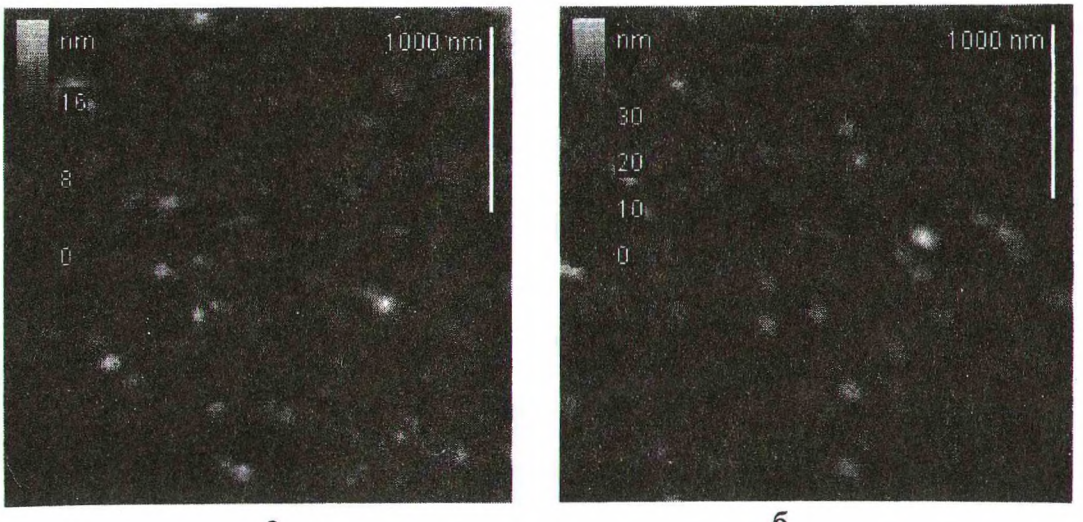
$$G = G_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \tag{1}$$

где G_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации, k – постоянная Больцмана, измеренный набор температурных зависимостей позволяет определить набор значений G (при определенной температуре, например 300 К), G_0 и E_a, соответствующих различным концентрациям адсорбированных молекул кислорода.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены изображения поверхности пленок МДПТК, осажденных на подложки с различной температурой, полученные методом АСМ в контактном режиме. Изображения показывают, что пленки, осажденные на горячую подложку, имеют более развитую поверхность, то есть больший размах высот и больший объем межзеренных промежутков. Поскольку адсорбция кислорода в поликристаллической пленке происходит преимущественно на межзеренных границах [3], то концентрация адсорбированных молекул кислорода в пленке МДПТК, напыленной на горячую подложку, будет больше, чем в пленке, напыленной на подложку при комнатной температуре.

Спектроскопические исследования показали (рис. 2), что у обоих образцов совпадают пики поглощения, которые проявляются при длинах волн 478 нм и 570 нм. Это свидетельствует об одинаковой структуре МДПТК внутри зерен. Следовательно, возможные различия электрофизических характеристик пленок с различной морфологией могут быть связаны в первую очередь с различной концентрацией кислорода, адсорбированного в межзеренных промежутках поликристаллических структур.



а б

Рис. 1. Изображение поверхности пленки МДПТК толщиной 100 нм:
а) пленка, напыленная на подложку с температурой 20°С;
б) пленка, напыленная на подложку с температурой 150°С

На рис. 3 (слева) приведены зависимости проводимости G_{300} пленок МДПТК при температуре 300 К от температуры T_a начала охлаждения пленок при измерениях методом циклической термодесорбции. Каждая точка на приведенных кривых соответствует различной концентрации адсорбированного кислорода, которая уменьшается при увеличении T_a. Следовательно, указанные кривые качественно описывают зависимость G_{300} от концентрации адсорбированных молекул кислорода. Получены также зависимости энергии активации и предэкспоненциального множителя G_0 от температуры T_a. Связь между энергией активации E_a и предэкспоненциальным множителем G_0 приведена на рис. 3 (справа). Точка 1 соответствует минимальной температуре T_a, то есть максимальной концентрации адсорбированного кислорода. На кривой можно выделить три области. Для области 1–2 увеличиваются энергия активации и предэкспоненциальный множитель G_0, в области 2–3 обе эти величины уменьшаются, а в области 3–4 E_a и G_0 снова растут. Отметим, что на кривой приведены данные для обеих серий образцов, однако для образца, осажденного на подложку при комнатной температуре, не наблюдается области 1–2.

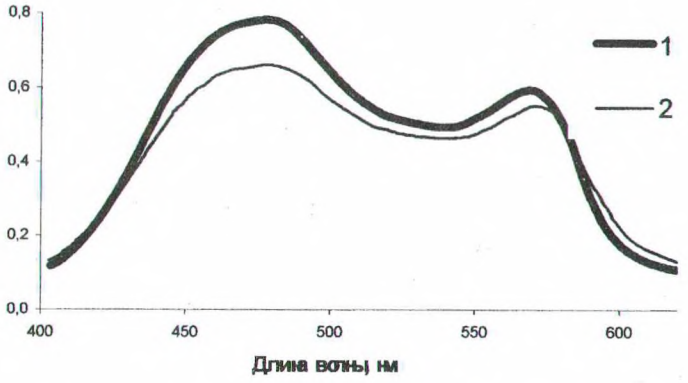


Рис. 2. Спектры поглощения пленок МДПТК, осажденных на подложки при температурах 20°С (1) и 150°С (2)

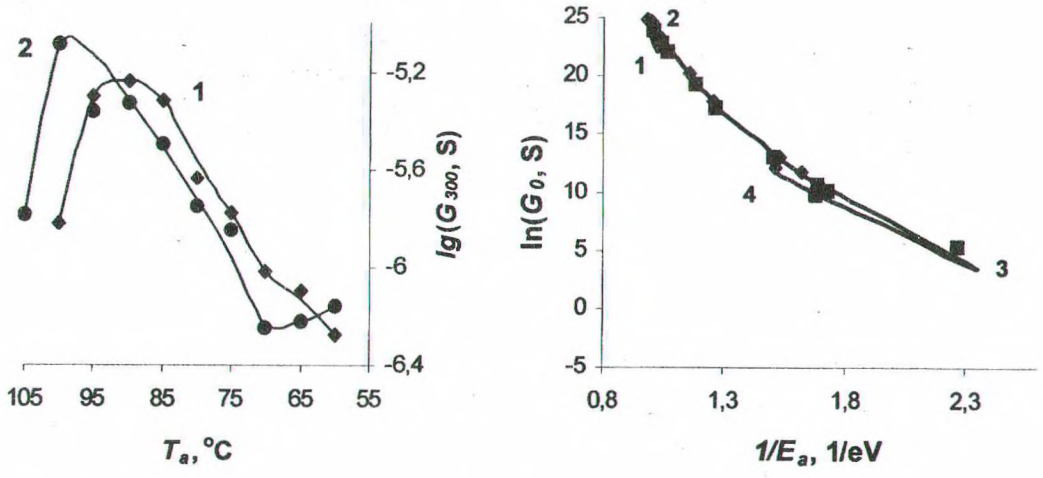


Рис. 3. Зависимость проводимости пленок МДПТК, напыленных на подложку с температурой 20°С (1) и 150°С (2), от температуры начала охлаждения (слева) и связь между энергией активации и предэкспоненциальным множителем в температурной зависимости проводимости (справа)

Для интерпретации полученных результатов используем модель двухуровневого прыжкового переноса электронов, считая, что одна система уровней соответствует собственным состояниям электронов в межзеренных промежутках МДПТК, 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, причем $a_2 > a_1$.

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

$$G_1=(G_{03})_1 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_1 n_1^{1/3}}-\frac{E_{a1}}{kT}\right), \quad G_2=(G_{03})_2 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_2 n_2^{1/3}}-\frac{E_{a2}}{kT}\right), \tag{2}$$

где G_{03} – постоянная, зависящая от радиуса локализации; $\alpha = 1{,}73$ – 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

$$E_{a1}=\frac{1{,}61e^2 n_1^{1/3}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}, \quad E_{a2}=\frac{1{,}61e^2 n_2^{1/3}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}, \tag{3}$$

где ε_0 – электрическая постоянная, ε – относительная диэлектрическая проницаемость.

Концентрации центров локализации электронов в собственных и примесных состояниях должны быть связаны между собой соотношением

$$n_1 + n_2 = n = const, \tag{4}$$

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

$$G = G_1 + G_2. \tag{5}$$

При этом температурная зависимость проводимости будет описываться соотношением (1), а наблюдаемая экспериментально энергия активации проводимости, входящая в это соотношение, может быть вычислена как

$$E_a = -\frac{\partial(\ln G)}{\partial(1/kT)}, \tag{6}$$

что при использовании выражений (2) – (5) приводит к соотношению

$$E_a = \frac{E_{a1}G_1 + E_{a2}G_2}{G_1 + G_2}. \tag{7}$$

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

$$G_0 = G\exp\left(\frac{E_a}{kT}\right). \tag{8}$$

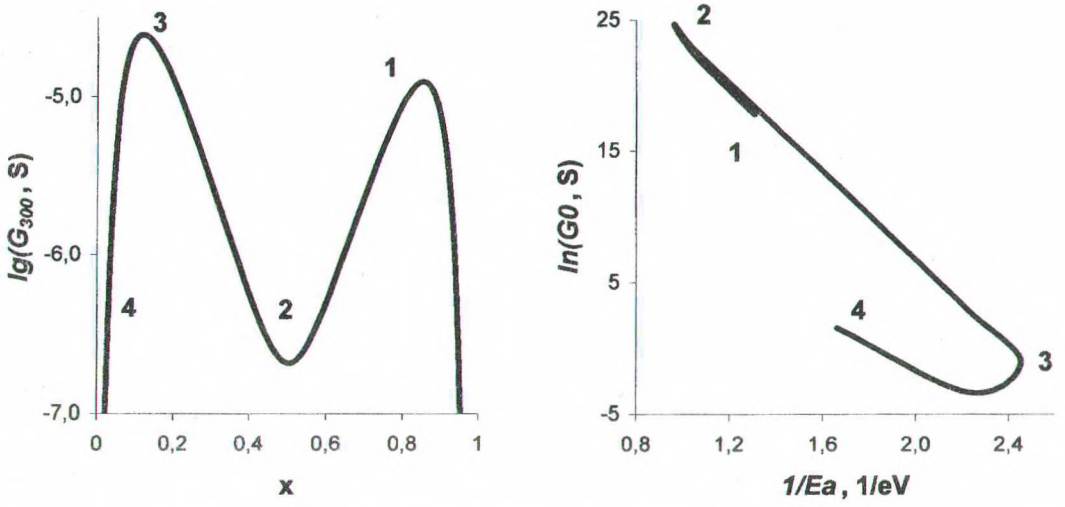


Рис. 4. Теоретическая зависимость проводимости от относительной концентрации примеси (слева) и теоретическая связь между энергией активации и предэкспоненциальным множителем в температурной зависимости проводимости (справа)

На рис. 4 (слева) приведена зависимость проводимости двухуровневой системы от относительной концентрации примеси $x = n_2/n_1$, рассчитанная по формулам (2) – (5). На полученной кривой области 1–2 и 3–4 соответствуют преимущественному переносу электронов по собственным состояниям, а область 2–3 соответствует преимущественному переносу электронов по примесным состояниям. Те же области обозначены на рис. 4 (справа), где изображена связь между энергией активации и предэкспоненциальным множителем G_0, рассчитанная по формулам (2) – (8). Расчеты проведены с использованием значений $n_1 + n_2 = 3{,}3 \cdot 10^{27}$ м$^{-3}$, $a_1 = 0{,}0875$ нм, $a_2 = 0{,}09$ нм, $\varepsilon = 1$. Единичное значение диэлектрической проницаемости использовалось в связи с малыми значениями среднего расстояния между центрами локализации в органических красителях, что не позволяет пользоваться макроскопическими значениями параметров экранирования поля. Соответствие расчетных (рис. 4) и экспериментальных (рис. 3) зависимостей позволяет сделать вывод о том, что электропроводность поликристаллических пленок МДПТК обусловлена прыжковым переносом электронов по совместной системе собственных состояний и состояний адсорбированного кислорода.

4. Заключение

Таким образом, сопоставление результатов атомно-силовой микроскопии, оптической спектроскопии и электрофизических исследований, полученных для пленок, осажденных на подложки с различной температурой и содержащих различную концентрацию адсорбированного кислорода, позволяет сделать вывод о том, что в поликристаллических пленках N,N-диметилдиимида перилентетракарбоновой кислоты проводимость обусловлена прыжковым переносом электронов по межзеренным промежуткам и определяется концентрацией адсорбированного атмосферного кислорода.

Авторы благодарят Г.К. Жавнерко за полезное обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988.
2. Адсорбционно-резистивные свойства фталоцианина меди, диспергированного в полимерную матрицу / А. Е. Почтенный, Д. И. Сагайдак, Г. Г. Федорук, А. В. Мисевич // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40, № 4. – С. 773–775.
3. Wright J. D. Gas adsorption and conductivity of phthalocyanines // Progr. Surf. Sci. – 1989. – Vol. 31. – P. 1–60.

УДК 620.18:678.5.06

А.Л. Наркевич, инженер; В.П. Ставров, профессор

ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПУЛТРУЗИОННОЙ ПРОПИТКОЙ СТЕКЛОРОВИНГА РАСПЛАВОМ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИМЕРА

The characteristics of inhomogeneous structure of a composite received by pultrusion impregnation of a glass roving with the thermoplastic polymer melt are investigated. The dependence of these characteristics from of a fibres tension, from viscosity, pressure and submission method of polymer melt is shown.

Пултрузионная пропитка непрерывных волокнистых наполнителей расплавами термопластичных полимеров позволяет получать высокопрочные композиты однонаправленной структуры, а также длинноволокнистые гранулированные материалы для литья под давлением и прессования [1, 2]. Ввиду значительных усилий, действующих на волокна при заполнении промежутков между ними высоковязкими полимерными расплавами, изменяется расположение волокон в пропитываемом слое [3]. Структура композита, формирующаяся в результате пропитки, оказывается неоднородной. В данной работе исследуются характеристики неоднородной микроструктуры термопластичных полимеров, однонаправленно армированных стеклоровингом, в зависимости от технологических факторов процесса пултрузионной пропитки.

Микроструктура однонаправленных композитов определяется расположением волокон в трансверсальном сечении. Анализировали микрошлифы лент шириной 6–12 мм, полученных пропиткой стеклоровинга расплавом полиамида-6, и фрагменты микроструктуры, сформированной в результате моделирования процесса перколяции нелинейно-вязкого полимерного расплава через стохастический волокнистый слой по методу, изложенному в статье [3]. В экспериментах применяли три типа стеклоровинга: РБТ10-2400, РБТ13-2400 и РБН18-5000. Согласно измерениям, средние значения диаметров волокон в этих ровингах – 9,8; 12,2 и 16,3 мкм соответственно, коэффициенты вариации диаметров волокон 11–14%. Такие же параметры распределения кругов на поле модельного фрагмента микроструктуры задавали и при моделировании. Изучали влияние вязкости, давления и способа подачи полимерного расплава и натяжения волокон в процессе пропитки на характеристики неоднородной микроструктуры композита.

Рассматривали две схемы пропитки, различающиеся по способу подачи полимерного расплава и исходному расположению волокон в трансверсальном сечении (рис. 1). Между волокнами в распушенном ровинге, вводимом в плоскощелевую головку (рис. 1, а), имеются стохастически распределенные зазоры. При моделировании пропитки по данному способу круги со случайными диаметрами размещали статистически