

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ФТАЛОЦИАНИНА СВИНЦА НА ОСНОВЕ ДВУХУРОВНЕВОЙ МОДЕЛИ ПРЫЖКОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ

В электронике при разработке газовых сенсоров, солнечных батарей, светоизлучающих диодов применяются пленки фталоцианинов, на проводимость и фотопроводимость которых существенное влияние оказывает адсорбированный атмосферный кислород [1, 2]. Двухуровневая модель прыжковой проводимости [3] хорошо себя зарекомендовала для объяснения адсорбционно-резистивных свойств пленок фталоцианинов и периленовых пигментов. Цель данной работы – используя метод циклической термодесорбции в сочетании с двухуровневой моделью прыжковой проводимости, произвести анализ температурных зависимостей фотопроводимости пленок фталоцианина свинца, установить механизм влияния адсорбированного кислорода на процессы электропереноса и выявить вклад собственных и примесных центров локализации в фотопроводимость этих пленок.

Пленки фталоцианина свинца (PbPc) толщиной 100 нм были получены методом лазерного распыления в вакууме. Для этого в вакууме 10^{-2} Па инфракрасным CO₂-лазером с плотностью потока излучения 30-40 Вт/см² и длиной волны 10,6 мкм испарялась порошкообразная мишень PbPc и образующиеся продукты распыления осаждались на подложки из поликора со встречно-штыревой системой электродов. Скорость осаждения поддерживалась на уровне порядка 1 нм/с. В процессе осаждения температура подложек была комнатной. Методами сканирующей зондовой микроскопии было установлено, что полученные таким образом пленки PbPc имеют поликристаллическую структуру с характерным размером зерен около 50 нм.

При исследовании фотопроводимости поверхность пленок освещалась красным светодиодом с длиной волны 660 нм, что соответствует области собственного поглощения PbPc. Энергетическая освещенность поверхности пленок в процессе измерений фотопроводимости составляла 400 Вт/м². Результаты измерения фотопроводимости пленок PbPc, представленные на рис. 1, показывают взаимосвязь между энергией активации фотопроводимости E_a и предэкспоненциальным множителем σ_0 . В ходе десорбции кислорода сначала на участке A–B происходит уменьшение предэкспоненциального множи-

теля σ_0 , но энергия активации фотороводимости E_a при этом не изменяется.

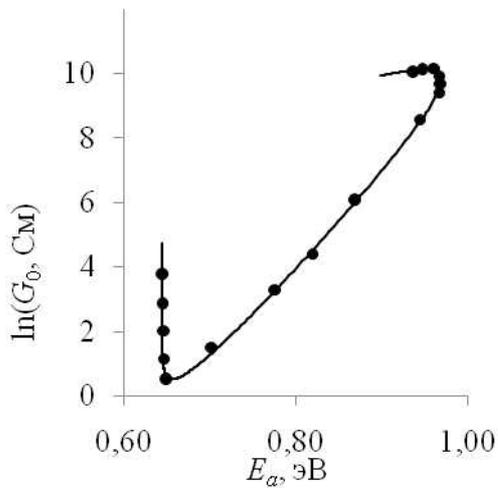


Рисунок 1 – Взаимосвязь между предэкспоненциальным множителем σ_0 и энергией активации фотороводимости E_a пленок РbРс

При дальнейшем уменьшении концентрации адсорбированного кислорода на участке $B-C$ σ_0 и E_a одновременно возрастают, а затем на участке $C-D$ ход зависимости изменяется и происходит одновременное уменьшение σ_0 и E_a .

Для объяснения результатов, представленных на рис. 1, была разработана двухуровневая модель прыжковой проводимости, учитывающая фотовозбуждение. В соответствии с этой моделью прыжковый электроперенос в пленке может происходить независимо по четырем типам центров локализации: невозбужденным собственным центрам локализации с концентрацией n_1 ; невозбужденным примесным центрам локализации с концентрацией n_2 ; фотовозбужденным собственным центрам локализации с концентрацией n_{f1} ; фотовозбужденным собственным центрам локализации с концентрацией n_{f2} .

Концентрации центров локализации связаны следующими соотношениями:

$$n_1 + n_2 + n_{f1} + n_{f2} = n = \text{const}, \quad (1)$$

$$n_2 + n_{f2} = xn, \quad n_{f1} = fn_1, \quad n_{f2} = fn_2, \quad (2)$$

где x – доля примесных центров локализации; f – коэффициент, учитывающий интенсивность фотовозбуждения в ходе эксперимента.

Удельные проводимости по невозбужденным собственным σ_1 и примесным σ_2 центрам локализации определяются выражениями

$$\sigma_1 = (\sigma_{03})_1 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_1 n_1^{1/3}} - \frac{E_{a1}}{kT}\right), \quad \sigma_2 = (\sigma_{03})_2 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_2 n_2^{1/3}} - \frac{E_{a2}}{kT}\right), \quad (3)$$

где $(\sigma_{03})_1$, $(\sigma_{03})_2$ – предэкспоненциальные множители; α – перколяционная постоянная, равная 1,73; a_1 , a_2 – радиусы собственных и примесных центров локализации, соответственно; E_{a1} , E_{a2} – энергии активации проводимости по собственным и примесным центрам локализации; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура. Величины E_{a1} и E_{a2} определяются соотношениями

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

где e – элементарный заряд; ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость.

Электроперенос по фотовозбужденным центрам локализации также является прыжковым, в связи с чем удельные проводимости σ_1 и σ_2 по фотовозбужденным центрам локализации определяются выражениями аналогичными (3)

$$\sigma_{f1} = (\sigma_{03})_1 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_{f1}n_{f1}^{1/3}} - \frac{E_{f1}}{kT}\right), \quad \sigma_{f2} = (\sigma_{03})_2 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_{f2}n_{f2}^{1/3}} - \frac{E_{f2}}{kT}\right), \quad (5)$$

где a_{f1} , a_{f2} – радиусы фотовозбужденных собственных и примесных центров локализации, соответственно; E_{f1} , E_{f2} – энергии активации фотопроводимости по собственным и примесным фотовозбужденным центрам локализации.

Учитывая, что на рис. 1 на участке $A-B$ при снижающейся концентрации адсорбированного кислорода, измеренная энергия активации проводимости остается постоянной при уменьшающемся предэкспоненциальном множителе G_0 , можно сделать вывод, что проводимость на этом участке обусловлена примесными фотовозбужденными центрами локализации с постоянной не зависящей от концентрации центров n_{f2} энергией активации E_{f2} , равной 0,645 эВ. Исходя из этого экспериментального факта, в предложенной двухуровневой модели прыжковой проводимости, учитывающей фотовозбуждение, энергия активации фотопроводимости считается постоянной величиной, не зависящей от концентрации центров локализации.

Общая проводимость пленки рассчитывается как сумма проводимостей по всем четырем типам центров локализации

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_{f1} + \sigma_{f2}. \quad (6)$$

Наблюдаемая в эксперименте энергия активации проводимости будет определяться выражением

$$E_a = \frac{E_{a1}\sigma_1 + E_{a2}\sigma_2 + E_{f1}\sigma_{f1} + E_{f2}\sigma_{f2}}{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_{f1} + \sigma_{f2}}. \quad (7)$$

Величина предэкспоненциального множителя температурной зависимости проводимости рассчитывается в соответствии с выражением

$$\sigma_0 = \sigma \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right). \quad (8)$$

На рис. 2 представлены в сравнении с экспериментальными данными результаты расчета проводимости пленки фталоцианина

свинца при фотовозбуждении в зависимости от доли примесных центров локализации x . Сплошной линией отображаются результаты моделирования, полученные на основе описанной выше двухуровневой модели прыжковой проводимости. Наилучшего соответствия экспериментальных данных и результатов расчета удалось достичь при следующих параметрах модели: $n = 1,7 \cdot 10^{-27} \text{ м}^{-3}$, $f = 0,02$; $E_{f2} = 0,645 \text{ эВ}$; $a_1 = a_{f1} = 0,22 \text{ нм}$; $a_2 = a_{f2} = 0,52 \text{ нм}$. Из рисунка видно, что на участке $A-B$ электроперенос обеспечивается системой фотовозбужденных примесных центров локализации, на участке $B-C$ – системой примесных центров без фотовозбуждения, а участок $C-D$ является переходным, когда в электропереносе одновременно участвуют два вышеупомянутых типа центров локализации. Расчеты показывают, что собственные центры локализации участия в проводимости не принимают. Это можно объяснить тем, что эффективность фотовозбуждения собственных центров локализации гораздо ниже, чем примесных.

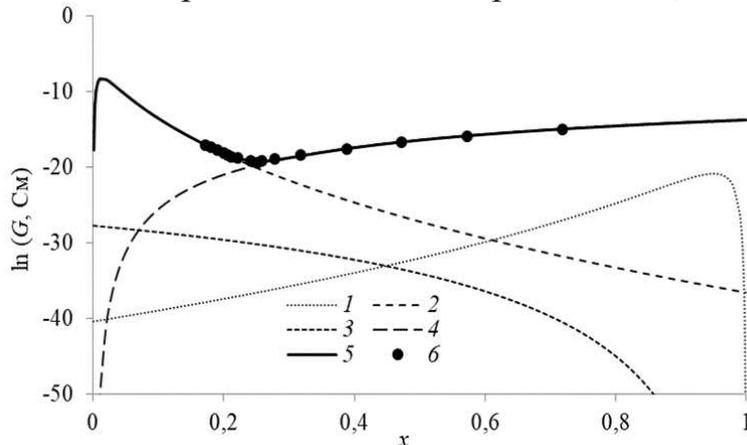


Рисунок 2 – Результаты расчета проводимости пленки РbРс в зависимости от доли примесных центров локализации x :

- 1 – по собственным центрам локализации без фотовозбуждения,
- 2 – по примесным центрам локализации без фотовозбуждения,
- 3 – по фотовозбужденным собственным центрам локализации,
- 4 – по фотовозбужденным примесным центрам локализации,
- 5 – общая проводимость по всем центрам локализации,
- 6 – экспериментальные данные

ЛИТЕРАТУРА

1. Симон, Ж. Молекулярные полупроводники / Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре – М.: Мир, 1988. – 342 с.
2. Fabrication and Characterization of Phthalocyanine-Based Organic Solar Cells / M. Iwase, A. Suzuki, T. Akiyama, T. Oku // Materials Sciences and Applications. – Vol. 5, Issue 5. – 2014. – P. 278–284.
3. Почтенный, А. Е. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца / А. Е. Почтенный, А.В. Мисевич // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, № 1. – С. 56–61.