

06

Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок N,N-диметилдиимида перилентетракарбоновой кислоты

© А.Е. Почтенный, А.Н. Лаппо

Белорусский государственный технологический университет, Минск
E-mail: pae@tut.by

Поступило в Редакцию 16 июля 2004 г.

Влияние адсорбированного кислорода на проводимость вакуумно-осажденных пленок N,N-диметилдиимида перилентетракарбоновой кислоты с различной топографией поверхности исследовано методом циклической термодесорбции. Для объяснения полученных результатов использована двухуровневая модель прыжковой проводимости. Определены численные значения таких микроскопических параметров прыжкового электропереноса, как радиусы локализации электронов в примесных и собственных состояниях и концентрация центров локализации. Выявлены области концентраций кислорода, в которых проводимость обусловлена либо собственными, либо примесными локализованными электронными состояниями, а также область концентраций кислорода, в которой прыжковый электроперенос обеспечивается совместной системой собственных и примесных состояний.

Такие элементы органической электроники, как светоизлучающие диоды, солнечные батареи, полевые транзисторы и газовые сенсоры, в процессе функционирования взаимодействуют с окружающей газовой средой. Как хорошо известно [1], адсорбированный из атмосферы кислород существенно влияет на электронные свойства органических материалов. Детальное знание механизма этого влияния необходимо для прогнозирования и оптимизации свойств элементов органической электроники. Ранее [2] нами было предложено использовать метод циклической термодесорбции в сочетании с моделью двухуровневого прыжкового электропереноса для изучения электрофизических свойств органических пленок в присутствии атмосферного кислорода. В [2] было показано, что в пленках фталоцианина свинца (PbPc) по мере

уменьшения концентрации адсорбированного кислорода происходит переход от примесной к собственной прыжковой проводимости. Там же отмечалось, что в пленках PbPc не удастся уменьшить концентрацию кислорода до величины, при которой вновь должен происходить переход от примесной к собственной проводимости, и предполагалось, что подобный переход можно наблюдать в пленках периленовых пигментов. В связи с этим целью данной работы является изучение механизма влияния адсорбированного кислорода на проводимость пленок N,N-диметилдиимида перилентетракарбоновой кислоты (PTCDI). Пленки на основе материалов периленового ряда широко используются в органической оптоэлектронике [3,4]. В рамках цели данной работы пленки PTCDI интересны тем, что их морфология существенно зависит от параметров приготовления.

Пленки PTCDI толщиной 100 nm были получены лазерным распылением в вакууме 10^{-2} Pa порошкообразной мишени с последующим осаждением продуктов распыления на поликорковые подложки, снабженные встречно-штыревой системой электродов. При этом одна серия образцов была напылена на подложки, имеющие температуру 20°C , а другая серия образцов — на подложки, имеющие температуру 150°C . Как нами было показано ранее [5] методами атомно-силовой микроскопии и растровой электронной микроскопии, образующиеся пленки PTCDI имеют зеренную структуру, причем пленки, напыленные на подложки при температуре 150°C , имеют большую шероховатость и большую величину межзеренных промежутков по сравнению с пленками, напыленными на подложки, имеющие температуру 20°C . Такое различие в топографии поверхности позволяет предположить, что адсорбционная способность больше у пленок, напыленных на подложки при температуре 150°C .

Проводимость на постоянном токе в вакууме 10^{-2} Pa измерялась электрометром В7Э-42 (Белвар, Минск) методом циклической термодесорбции [6]. При этом образец нагревался до некоторой температуры T_0 , после чего охлаждался, и в процессе охлаждения измерялась зависимость удельной проводимости σ от абсолютной температуры T , имеющая вид

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где σ_0 — предэкспоненциальный туннельный множитель, E_a — энергия активации проводимости, k — постоянная Больцмана. Концентрация

адсорбированного кислорода при охлаждении не увеличивалась, так как измерения проводились в вакууме. Затем образец последовательно нагревался до все более высоких температур T_0 , т.е. все более низких концентраций адсорбированного кислорода. Измерение температурных зависимостей проводимости при охлаждении от этих температур T_0 позволило получить набор температурных зависимостей проводимости, соответствующих различным концентрациям адсорбированного кислорода в одном и том же образце. Измеренный набор температурных зависимостей позволил определить набор значений σ (при температуре 300 К), σ_0 и E_a , соответствующих различным концентрациям адсорбированного кислорода.

Полученные таким образом при постепенном увеличении температуры начала охлаждения T_0 от 60 до 110°С данные представлены на рис. 1. Приведенные на рис. 1 кривые качественно соответствуют зависимости энергии активации проводимости от концентрации адсорбированного кислорода, которая уменьшается с ростом T_0 . При этом на кривых наблюдаются участки как увеличения, так и уменьшения энергии активации проводимости. Эти зависимости могут быть объяснены на основе двухуровневой модели прыжковой проводимости [2], в соответствии с которой проводимость осуществляется по двум параллельным каналам — собственным и примесным электронным состояниям. В этом случае удельная проводимость

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

где $(\sigma_{03})_1$ и $(\sigma_{03})_2$ — постоянные, зависящие от радиуса локализации; $\alpha = 1.73$ — перколяционная константа [7]; n_1 и n_2 — концентрации центров локализации, соответствующие собственным и примесным состояниям; E_{a1} и E_{a2} — энергия активации собственной и примесной проводимости соответственно. Величины E_{a1} и E_{a2} определяются соотношениями [8]

$$E_{a1} = \frac{0.99e^2 n_1^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad E_{a2} = \frac{0.99e^2 n_2^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad (3)$$

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

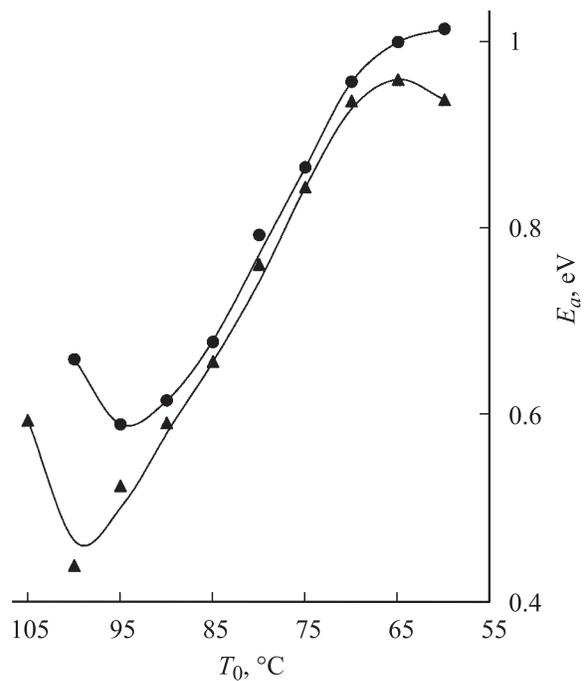


Рис. 1. Зависимость энергии активации проводимости E_a пленок PTCDI, напыленных на подложку при температуре 20°C (точки) и 150°C (треугольники), от температуры начала охлаждения T_0 .

Поскольку примесные уровни образуются за счет отщепления от набора собственных уровней, концентрации центров локализации электронов в собственных и примесных состояниях связаны между собой соотношением

$$n_1 + n_2 = n = \text{const.} \quad (4)$$

При этом температурная зависимость проводимости описывается соотношением (1), а наблюдаемая экспериментально энергия активации проводимости, входящая в это соотношение, вычисляется как

$$E_a = -\frac{\partial(\ln \sigma)}{\partial(1/kT)}. \quad (5)$$

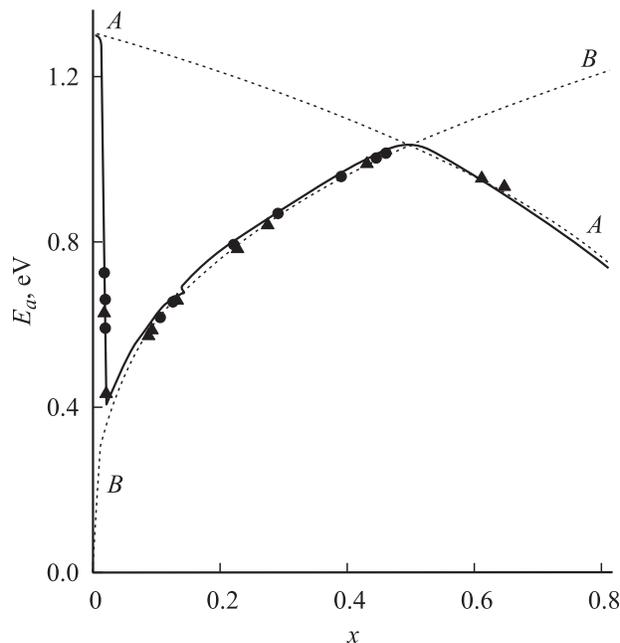


Рис. 2. Зависимости энергии активации проводимости E_a пленки PTCDI от относительной концентрации адсорбированного кислорода x . Экспериментальные данные для пленок, напыленных на подложки при температуре 20°C , обозначены точками, а при температуре 150°C — треугольниками. Пунктирные линии — результаты расчета с учетом только собственных состояний (A–A) и с учетом только примесных состояний (B–B), сплошная линия — расчет по двухуровневой модели.

Результаты расчета энергии активации проводимости по формулам (1)–(5) приведены на рис. 2. Здесь под относительной концентрацией адсорбированного кислорода подразумевается величина $x = n_2/n$. Наилучшее согласие результатов расчета с экспериментальными данными получено при значениях $a_1 = 87.5 \text{ pm}$, $a_2 = 90 \text{ pm}$, $n = 3.3 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$, одинаковых для пленок с обоими типами топографии поверхности.

Как показывает рис. 2, при $x > 0.5$, т.е. при высоких концентрациях адсорбированного кислорода, проводимость и ее энергия активации обусловлены переносом электронов по собственным состояниям. Десорб-

ция кислорода уменьшает количество примесных состояний, увеличивая тем самым количество собственных состояний, что приводит к росту энергии активации проводимости в согласии с соотношениями (3). Отметим, что этой области соответствуют экспериментальные данные лишь для образцов, напыленных на подложки при температуре 150°C. Это подтверждает сделанное выше предположение, что такие образцы имеют более высокую адсорбционную способность. При $x < 0.5$ уровень Ферми перезахватывается примесными состояниями, которые и обеспечивают перенос электронов в пленках РТСДИ при уменьшении относительной концентрации адсорбированного кислорода вплоть до значения $x = 0.02$. Затем вновь происходит переход от примесной проводимости к собственной, и экспериментальные точки в этой области соответствуют ситуации, когда проводимость обеспечивается переносом электронов по совместной системе собственных и примесных электронных состояний.

Таким образом, сопоставление экспериментальных данных по циклической термодесорбции с расчетами в рамках двухуровневой модели прыжковой проводимости позволило определить радиусы локализации электронов для примесных и собственных состояний и концентрацию центров локализации в пленках N,N-диметилдимида перилентетракарбонической кислоты. Установлено также, что в зависимости от концентрации молекул адсорбированного кислорода проводимость этих пленок может быть обусловлена как независимо собственными либо примесными локализованными электронными состояниями, так и совместной системой собственных и примесных состояний. Отметим также, что топография поверхности не влияет на микроскопические параметры электропереноса, а различие электрофизических свойств пленок РТСДИ с разной топографией поверхности вызвано различием адсорбционных способностей и, как следствие, различием в этих пленках концентрации адсорбированных молекул кислорода.

Работа осуществлялась при финансовой поддержке программ „Наноструктурные материалы и нанотехнологии“ (грант ГБ21-066) и „Электроника“ (грант ГБ23-119).

Список литературы

- [1] *Симон Ж., Андре Ж.-Ж.* Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988. 342 с.
- [2] *Почтенный А.Е., Мисевич А.В.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 1. С. 56–61.

- [3] *Forrest S.R.* // Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 1793–1896.
- [4] *Peumans P., Uchida S., Forrest S.R.* // Nature. 2003. V. 425. P. 158–162.
- [5] *Лаппо А.Н., Мисевич А.В., Почтенный А.Е.* et al. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Singapore: World Scientific, 2003. P. 96–100.
- [6] *Почтенный А.Е., Сагайдак Д.И., Федорук Г.Г.* и др. // ФТТ. 1996. Т. 38. В. 8. С. 2592–2601.
- [7] *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [8] *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л., Янчев И.Я.* // Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 14. № 5. С. 348–351.