

ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ВО ФТАЛОЦИАНИНЕ МЕДИ И КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРУКТУРАХ НА ЕГО ОСНОВЕ

© А.Е.Почтенный, Д.И.Сагайдак*, Г.Г.Федорук*, А.В.Мисевич

Белорусский государственный технологический университет,
220630 Минск, Белоруссия

* Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем
им.А.Н.Севченко,

220064 Минск, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 5 декабря 1995 г.

В окончательной редакции 15 апреля 1996 г.)

Исследовано влияние ионно-имплантированного и сорбированного из атмосферы кислорода на проводимость фталоцианина меди ($PcCu$) и его композиций с полимерными продуктами, синтезированными из бензола в плазме высокочастотного тлеющего разряда. Установлено, что в этих материалах реализуется прыжковый механизм проводимости, причем электроперенос осуществляется по локализованным электронным состояниям с радиусом около 60 рп. Показано, что сорбированный из атмосферы кислород блокирует имеющиеся в $PcCu$ центры локализации, что может приводить как к росту, так и уменьшению проводимости. Обнаружено и объяснено нарушение эмпирического правила Мейера-Нелдела.

Благодаря сочетанию уникальной химической и термической стойкости с полупроводниковыми свойствами металлфталоцианины являются одним из перспективных классов электронных молекулярных материалов [1,2]. При этом фотопроводимость, возбуждаемая в видимой области спектра, открывает широкие возможности применения металлфталоцианинов в солнечной энергетике [1,3,4], а чувствительность их удельной проводимости к примесям, в том числе сорбируемым из окружающей газовой среды, позволяет реализовывать на их основе высокочувствительные и селективные химические сенсоры [2,5]. Создание композиционных структур с другими молекулярными материалами и полимерами дает возможность модифицировать электрофизические, фотоэлектрические и сенсорные свойства металлфталоцианинов [3-6]. Однако до сих пор не выяснен ряд фундаментальных аспектов, касающихся электронных свойств этих материалов. В частности, непонятен механизм сенсорного отклика [2,7] и остается дискуссионным вопрос о механизме проводимости [1,2,6,8].

Крайне низкие значения подвижности носителей (например, во фталоцианине меди около $10^{-8} - 10^{-6} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ [9]) свидетельствуют против зонного механизма, однако однозначного подтверждения прыжкового

механизма также не обнаружено. Видимо, наиболее убедительным доказательством прыжкового механизма проводимости явилось бы экспериментальное обнаружение экспоненциального характера зависимости удельного сопротивления ρ исследуемого материала от концентрации центров локализации N [10]

$$\rho = \rho_{03} \exp\left(\alpha/aN^{1/3} + \varepsilon/kT\right), \quad (1)$$

где a — радиус локализации электронов, ε — энергия активации проводимости, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, $\alpha = 1.73$ — константа протекания, ρ_{03} — предэкспоненциальный множитель.

Идентификация прыжковой проводимости на основе соотношения (1) осуществлялась для ряда органических материалов, при этом концентрация центров локализации изменялась в поли- N -винилкарбазоле путем введения добавок тринитрофлуоренона [11,12], в поли- N -винилкарбазоле [13] и Каптоне [14,15] — ионной имплантацией, а в акридиновом красителе [16] — за счет сорбции аммиака. Поскольку проводимость металлфталоцианинов весьма чувствительна к кислороду [1,2], выяснение механизма проводимости этих материалов целесообразно провести, используя изменение концентрации центров локализации, обусловленных присутствием кислорода. Увеличивать концентрацию кислорода в образце можно ионной имплантацией, а уменьшать — прогреванием в вакууме, удаляя тем самым кислород, сорбированный из атмосферы. В данной работе приводятся результаты таких исследований для фталоцианина меди ($PcCu$) и композиционных материалов $PcCu$ -полимер.

1. Образцы и методика измерений

Образцы $PcCu$ представляли собой пленки толщиной до 500 нм, термонапыленные в вакууме на поликоровые подложки размером $11 \times 14 \text{ mm}^2$ со встречно-штыревой системой никелевых электродов. Композиционные структуры на таких же подложках синтезировались из паров $PcCu$ и бензола в высокочастотной (13.56 МГц) плазме тлеющего разряда. Емкостной высокочастотный разряд создавался между электродами диаметром 100 мм и расстоянием между ними 30 мм при давлении плазмообразующего газа около 50 Па. $PcCu$ в зону разряда вводился термической возгонкой. Мощность разряда выбиралась такой, чтобы из паров бензола синтезировался полимер [17], но при этом одновременно осаждаемый фталоцианин меди под действием активных частиц плазмы не претерпевал существенной деструкции на молекулярном уровне. Тем не менее частичное разложение $PcCu$, приводящее к образованию оксидов меди, все же происходило, о чем свидетельствовали появление характерных полос поглощения в инфракрасных спектрах и наблюдение у нанесенных композитов оттенков зеленого цвета. Концентрация $PcCu$ в композиционной структуре, задаваемая соотношением скоростей осаждения полимера и $PcCu$, оценивалась по режимам осаждения и цвету получаемых образцов и лежала в интервале 5–30 %.

Имплантация атомарных положительных ионов кислорода с энергией 3 keV осуществлялась на установке с высокочастотным ионным источником при плотности ионного тока $3.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Значения среднего проективного пробега ионов R_p и среднеквадратичного продольного разброса пробегов ΔR_p рассчитывались численно по программе TRIM и аналитически по методике, изложенной в [18]. В обоих случаях были получены совпадающие до нанометров результаты: $R_p = 20 \text{ nm}$, $\Delta R_p = 10 \text{ nm}$. 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. Проводимость композиционных структур $PcCu$ -полимер измерялась в той же камере в интервале температур 290–350 К. Линейность вольт-амперных характеристик всех исследованных образцов свидетельствовала об омическом характере измеряемой проводимости.

2. Проводимость ионно-легированного фталоцианина меди

На рис. 1 приведена экспериментальная зависимость логарифма сопротивления пленок $PcCu$ от величины, обратной кубическому корню из эффективной концентрации ионно-имплантированного кислорода. Эффективная концентрация имплантированной примеси n рассчитывалась по дозе примеси Φ на основе соотношения [18]

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

В использованных нами образцах с планарной геометрией электродов ток при измерении сопротивления возбуждается в направлении, перпендикулярном направлению ионного пучка. В этом случае при неоднородном распределении центров локализации по глубине образца его сопротивление равно

$$R = (d/L) \left[\int_0^h \sigma(x) dx \right]^{-1}, \quad (3)$$

где h — толщина образца, d — межэлектродное расстояние, L — длина электродов, $\sigma = 1/\rho$ — удельная проводимость, зависящая от концентрации центров локализации N в соответствии с (1). Если полагать, что центрами локализации служат имплантированные примесные атомы, то

$$N(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right]. \quad (4)$$

Подставляя (4) в (1) и (3), получим сопротивление ионно-легированного образца. Однако, как показано в [18], при условии (4) соотношение (1) можно привести к виду

$$R = \frac{\rho_{\text{eff}} d}{2\Delta R_p L},$$

$$\rho_{\text{eff}} = \rho_{03} \exp\left(\alpha/an^{1/3} + \varepsilon/kT\right), \quad (5)$$

а величина n определяется соотношением (2).

Приведенная на рис. 1 зависимость $\lg R$ от $n^{-1/3}$ в интервале доз $4 \cdot 10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ линейна, что может расцениваться как доказательство прыжкового механизма проводимости в $PcCu$. Отклонение от линейности при малых дозах может быть обусловлено ролью собственных центров локализации $PcCu$, как это наблюдалось ранее в ионно-легированном поли- N -винилкарбазоле [13]. Отклонение при больших дозах является общим свойством концентрационных зависимостей прыжковой проводимости и наблюдается как в легированных полупроводниках [10], так и органических материалах [15,18] при $1/aN^{1/3} \approx 10$. Это свойство позволяет оценить радиус локализации в $PcCu$, составляющий по данным рис. 1 $a \approx 60 \text{ \AA}$.

Радиус локализации можно определить также по тангенсу угла наклона линейного участка приведенной на рис. 1 зависимости. Сопоставляя соотношение

$$R = R_1 \exp(Bn^{-1/3}) \quad (6)$$

с формулой (1) и полагая $B = \alpha/a = 1.73/a$, получим $a \approx 90 \text{ \AA}$, т.е. тоже величину порядка размеров атомной волновой функции. К примеру, таким же способом оценивались радиусы локализации электронов в поли- N -винилкарбазоле [13], Каптоне [15] и акридиновом красителе

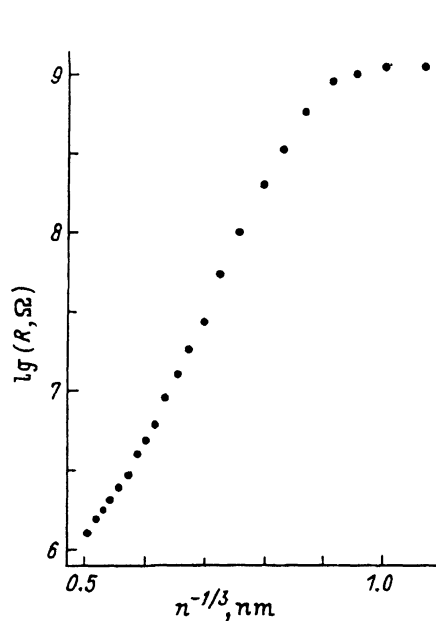


Рис. 1. Зависимость сопротивления $PcCu$ от эффективной концентрации ионно-имплантированного кислорода.

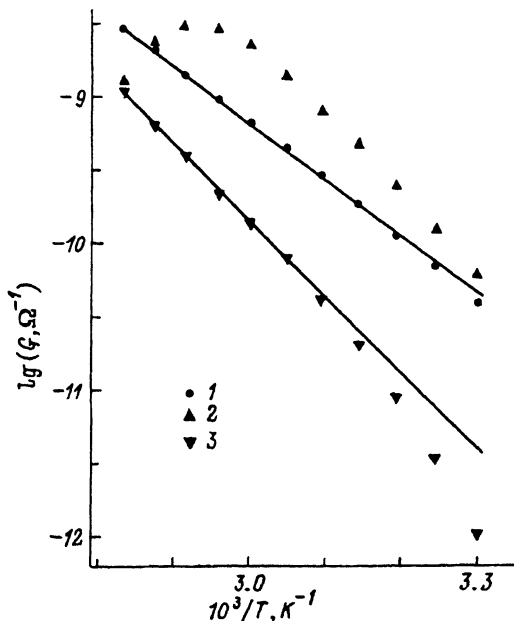


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости композиционного материала $PcCu$ -полимер.

1 — охлаждение на воздухе, 2 и 3 — соответственно нагревание и последующее охлаждение в вакууме.

[16]. Однако при этом не учитывается концентрационная зависимость энергии активации проводимости, влияющая на величину R_1 в (6), и тот факт, что n в формуле (6) и N в формуле (1), вообще говоря, разные величины. В самом простом случае [13] они связаны соотношением $N = n + n_0$, где n_0 — концентрация собственных центров локализации в легируемом материале. Это обстоятельство, сильнее проявляющееся при малых n , также окажет влияние на вычисление a , причем во втором случае (по наклону концентрационной зависимости проводимости) большее, чем в первом. В связи с этим использование численного значения радиуса локализации 60 \AA представляется более обоснованным.

3. Температурные зависимости проводимости

Проводимость металлфталоцианинов, как уже отмечалось выше, сильно зависит от концентрации сорбированного кислорода. Это обстоятельство влияет на ход температурных зависимостей проводимости вследствие десорбции кислорода при нагревании (рис. 2). В то же время при достаточно быстром охлаждении ($\approx 2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) даже при измерениях на воздухе обратный процесс сорбции кислорода не успевает оказать влияние на температурную зависимость проводимости G образца, и она является линейной в координатах $\lg G - 1/T$ (рис. 2), что позволяет определить энергию активации проводимости ε .

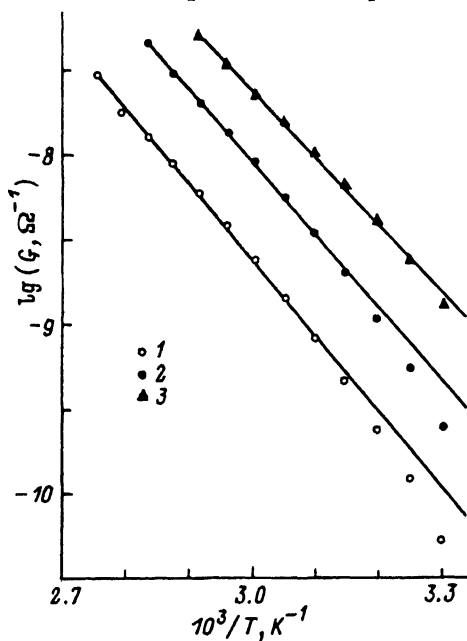


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости композиционного материала $PcCu$ -полимер.

Охлаждение после первого (1), второго (2) и третьего (3) прогрева в вакууме.

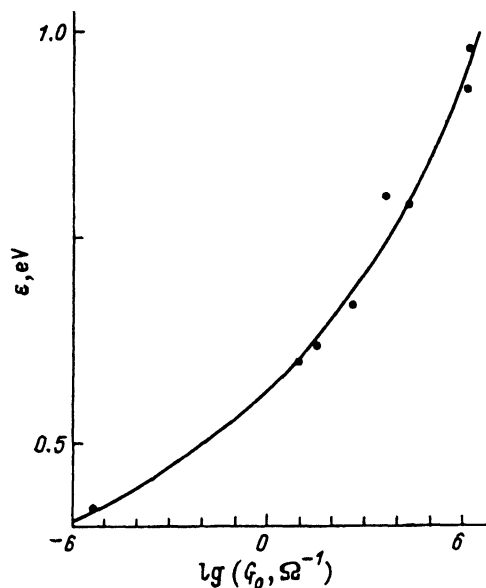


Рис. 4. Связь между энергией активации проводимости и предэкспоненциальным множителем в температурной зависимости проводимости $PcCu$ и композитивов на его основе.

Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по формуле (10).

Материал	ϵ , eV	Условия измерений
<i>PcCu</i>	0.60	} Воздух 100 кПа
Композит 1	0.42	
Композит 2	0.62	
Композит 3	0.67	
Композит 2	0.80	Вакуум 0.1 Па после первого прогрева
Композит 3	0.79	
Композит 2	0.93	Вакуум 0.1 Па после второго прогрева
Композит 3	0.98	

При измерениях в вакууме процесс сорбции кислорода еще менее эффективен. При каждом цикле нагревание—охлаждение концентрация сорбированного в образце кислорода уменьшается, поэтому, используя несколько таких циклов, для каждого образца можно получить серию температурных зависимостей проводимости при охлаждении (рис. 3). Каждая такая зависимость характеризуется своей энергией активации ϵ и предэкспоненциальным множителем G

$$G = G_0 \exp(-\epsilon/kT). \quad (7)$$

Предэкспоненциальный множитель G_0 в соответствии с (1) равен

$$G_0 = G_{03} \exp(-\alpha/aN^{1/3}) \quad (8)$$

и определяет вероятность туннельных переходов между центрами локализации. Величина G_{03} зависит от геометрической формы и размеров образца, которые для всех приготовленных образцов были одинаковыми. Кроме того, она может зависеть от a , N и T , но во всяком случае не экспоненциальным образом [10], что позволяет считать величину G_{03} одинаковой для всех исследованных образцов.

Экспериментальные данные по энергии активации для *PcCu* и полученных нами композиционных материалов на его основе приведены в таблице; композиты пронумерованы в порядке возрастания концентрации *PcCu*, точное значение которой неизвестно.

4. Обсуждение результатов

Основой для систематизации приведенных выше экспериментальных данных может служить связь между величинами G_0 и ϵ .

Металлфталоцианины представляют собой молекулярные кристаллы с малой шириной разрешенных энергетических зон, составляющей величину порядка тепловой энергии kT [8]. В силу этого шириной зоны, по которой осуществляется электроперенос, можно пренебречь и вычислить энергию активации проводимости как положение уровня Ферми относительно пика плотности электронных состояний в этой

$$\varepsilon = \frac{e^2}{\kappa r} = \left(\frac{4\pi N}{3} \right)^{1/3} \frac{e^2}{\kappa}, \quad (9)$$

где κ — относительная диэлектрическая проницаемость материала, r — среднее расстояние между случайно расположенными в пространстве центрами локализации. Рассматриваемый случай соответствует генерации и переносу носителей заряда в пределах одной частично заполненной зоны аналогично тому, как это имеет место при прыжковой проводимости по примесям в легированных полупроводниках.

Исключая N из (8) и (9), получим выражение

$$G_0 = G_{03} \exp \left[- \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{\alpha e^2}{\kappa a \varepsilon} \right], \quad (10)$$

отражающее эффект Мейера–Нелдела или так называемый компенсационный эффект. Этот эффект заключается в росте предэкспоненциального множителя G_0 при увеличении энергии активации проводимости. Такая связь между G_0 и ε оказывает взаимно компенсирующее влияние на величину проводимости. Обнаруженный в 1937 году [20] компенсационный эффект имеет место в широком круге неупорядоченных материалов и до сих пор вызывает интерес и дискуссии [21]. Данный эффект неоднократно наблюдался в органических материалах [22], в том числе и металлфталоцианинах [23], и является с микроскопической точки зрения прямым следствием прыжкового механизма проводимости [24,25].

Как показывает рис. 4, результаты расчетов по формуле (10) при $\alpha = 1.73$, $\kappa = 3.6$ (диэлектрическая проницаемость $PcCu$ [9]) согласуются с экспериментальными данными в очень широком (двенадцать порядков величины) диапазоне значений G_0 для $a = 57$ мн. Это значение a совпадает с приведенными выше результатами анализа эксперимента по ионной имплантации.

При дальнейшем увеличении концентрации центров локализации, а следовательно, и величины G_0 в энергию активации проводимости мог бы внести вклад разброс энергетических уровней локализованных состояний. Тогда в области больших G_0 можно было бы ожидать уменьшения ε с ростом G_0 , как это наблюдается для проводимости по примесям в легированных полупроводниках [10]. Однако подобный эффект в исследованных нами материалах на основе $PcCu$ не обнаруживался.

Особо необходимо отметить следующее обстоятельство. Как правило [22,23], компенсационный эффект описывается линейной связью между энергией активации проводимости и логарифмом предэкспоненциального множителя G_0 . Допустимость в некоторых случаях такого описания определяется возможностью ограничиться линейным членом разложения в ряд $\lg G$ по степеням величины, обратной показателю экспоненты в (10). Однако, будучи приемлемым для шести-восьми порядков величины G_0 , такое приближение недопустимо для более широких пределов изменения G_0 . Использование нами наряду с чистым фталоцианином меди композиционных материалов $PcCu$ -полимер позволило расширить диапазон изменения G_0 до двенадцати порядков и

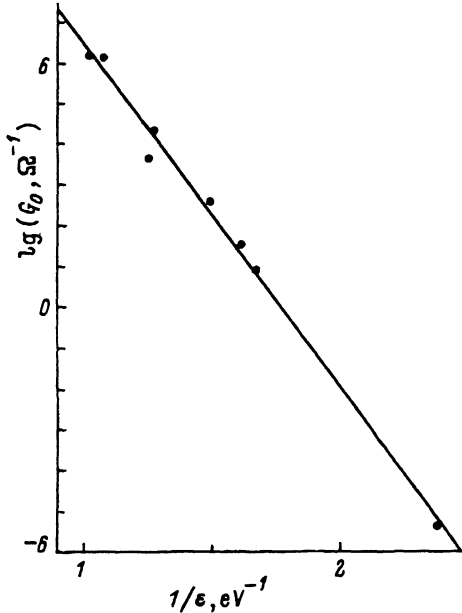


Рис. 5. Зависимость предэкспоненциального множителя G_0 от величины, обратной энергии активации проводимости $PcCu$ и композитов на его основе.

Сплошная линия — расчет по формуле (10).

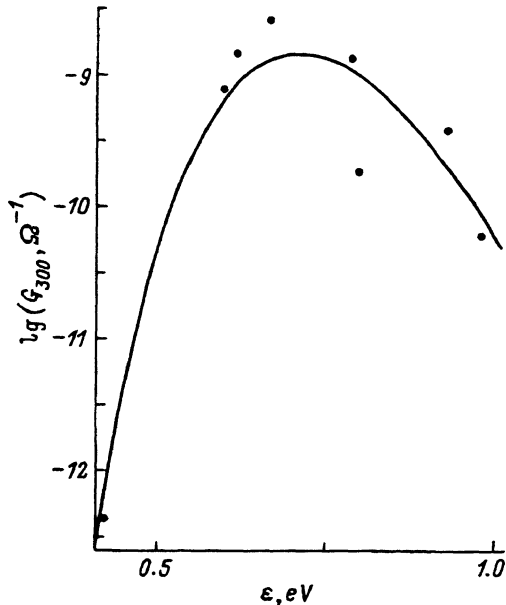


Рис. 6. Связь между проводимостью при $T = 300$ К и энергией активации проводимости $PcCu$ и композитов на его основе.

Сплошная линия — расчет по формуле (11).

отчетливо выявить нелинейность зависимости ϵ от $\lg G_0$ (рис. 4). Из формулы (10) видно, что связь между ϵ и G_0 должна линеаризоваться в координатах $\lg G - (1/\epsilon)$, что и показывает рис. 5.

Форма представления данных, использованная на рис. 5, наглядна и удобна для быстрой оценки радиуса локализации по наклону линии регрессии, причем для этого не требуется знания удельной проводимости материала. Последнее обстоятельство расширяет возможности исследований при использовании образцов различных размеров и конфигураций.

Как показывают приведенные на рис. 4 данные, уменьшение концентрации $PcCu$ в композиционной структуре приводит к уменьшению G_0 , что, как следует из (8), обусловлено уменьшением концентрации центров локализации. Данные для чистого $PcCu$ находятся на этой же кривой, т.е. локализованные состояния в $PcCu$ имеют тот же радиус, что и в композиционном материале. Это позволяет полагать, что природа центров локализации в обоих типах материалов одинакова.

Приведенные на рис. 4 данные дают также возможность сделать некоторые выводы о роли сорбированного кислорода. Увеличение G_0 при десорбции кислорода свидетельствует о соответствующем увеличении концентрации центров локализации. На основании этого можно предположить, что сорбированный фталоцианином меди и композиционными структурами на его основе кислород не создает новых центров локализации, а, напротив, блокирует имеющиеся. Проводимость материала при этом, используя соотношения (7), (8) и (10), можно пред-

$$G = G_{03} \left[- \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{\alpha e^2}{\kappa a \varepsilon} - \frac{\varepsilon}{kT} \right]. \quad (11)$$

Эта связь между G и ε при $\alpha = 1.73$, $\kappa = 3.6$ и $a = 57$ pm для температуры 300 К представлена на рис. 6 и имеет вид кривой с максимумом. Согласно (11), максимум должен соответствовать энергии

$$\varepsilon_m = \left[\left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{\alpha e^2 kT}{\kappa a} \right]^{1/2}$$

и смещаться при изменении температуры. Следовательно, сорбция кислорода, блокирующая центры локализации, может как увеличивать, так и уменьшать проводимость в зависимости от того, какой ветви кривой рис. 6 соответствует измеряемое состояние образца.

Таким образом, исследование температурных зависимостей проводимости при различных концентрациях центров локализации в $PcCu$ и композитах $PcCu$ -полимер позволяет идентифицировать прыжковый механизм проводимости в этих материалах. Анализ связи между энергией активации проводимости и предэкспоненциальным множителем G_0 дает информацию о радиусе локализации электронов и об изменении концентрации центров локализации в композиционных материалах $PcCu$ -полимер, а также при процессах сорбции и десорбции атмосферного кислорода.

Авторы признательны Н.А.Поклонскому и И.З.Рутковскому за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Ж. Симон, Ж. Андре. Молекулярные полупроводники. М. (1988). 344 с.
- [2] J.D. Wright. Progr. Surf. Sci. **31**, 1-2, 1 (1989).
- [3] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин. Сенсibilизированный фотоэффект. М. (1980). 384 с.
- [4] М.И. Федоров, В.А. Шорин, С.В. Масленников, В.Б. Лукина. ЖФХ **66**, 6, 1701 (1992).
- [5] K. Moriya, H. Enomoto, Y. Nakamura. Techn. Dig. 4th Int. Meet. Chem. Sensors. Tokyo (1992). P. 478-481.
- [6] D. ElBeggali, M. AlSadoun, G. Guillaud, M. Gamoudi, M. Benkaddour, A.S. Skal, M. Maitrot. J. Appl. Phys. **69**, 6, 3670 (1991).
- [7] H. Lauss, G. Heiland. Thin Solid Films **149**, 129 (1987).
- [8] М. Поуп, Ч. Свенберг. Электронные процессы в органических кристаллах. М. (1985). Т. 2. 464 с.
- [9] R.D. Gould. J. Phys. D: Appl. Phys. **9**, 1785 (1986).
- [10] В.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. М. (1979). 416 с.
- [11] W.D. Gill. J. Appl. Phys. **43**, 12, 5033 (1972).
- [12] J. Hirsch. J. Phys. **C12**, 2, 321 (1979).
- [13] А.Е. Почтенный, Э.В. Ратников. ДАН БССР **25**, 3, 225 (1981).
- [14] T. Hioki, S. Nooka, M. Sugiura, M. Kakeno, K. Yamada, J. Kawamoto. Appl. Phys. Lett. **43**, 1, 30 (1983).
- [15] А.Н. Алешин, А.В. Грибанов, А.В. Добродумов, А.В. Суворов, И.С. Шлимак. ФТТ **31**, 1, 12 (1989).
- [16] А.Е. Почтенный, Я.А. Фель, ФТТ **31**, 1, 284 (1989).

- [17] Х. Ясуда. Полимеризация в плазме. М. (1988). 376 с.
- [18] А.Ф. Буренков, И.П. Ильюшонок, А.Е. Почтенный. Поверхность. Физика, химия, механика, 6, 123 (1990).
- [19] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, И.Я. Янчев. Письма в ЖЭТФ 14, 5, 348 (1971).
- [20] W. Meyer, H. Neldel. Zs. Techn. Phys. 48, 588 (1937).
- [21] О.А. Гудаев, В.К. Малиновский. ФТТ 37, 1, 79 (1995).
- [22] Е.И. Балабанов, А.А. Берлин, В.П. Парини, В.Л. Тальрозе, Е.Л. Франкевич, М.И. Черкашин. ДАН СССР 134, 5, 1123 (1960).
- [23] W. Waclawek, M. Zabkowska. Phys. Stat. Sol. (a) 60, 1, K17 (1980).
- [24] А.Е. Почтенный, Э.В. Ратников, ДАН БССР 25, 10, 896 (1981).
- [25] А.Е. Почтенный. ДАН БССР 33, 7, 617 (1989).