

06

## Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца

© А.Е. Почтенный, А.В. Мисевич

Белорусский государственный технологический университет, Минск

E-mail: nanom@ifftp.bas-net.by

Поступило в Редакцию 24 июля 2002 г.

Влияние адсорбированного кислорода на проводимость вакуумно-осажденных пленок фталоцианина свинца исследовано методом циклической термодесорбции. Для объяснения полученных результатов использована модель прыжковой проводимости. В частности, предполагается, что перенос электронов осуществляется одновременно по собственным и примесным состояниям, которые отличаются радиусом локализации электронов. Показано, что метод циклической термодесорбции в сочетании с двухуровневой моделью прыжковой проводимости позволяет определить численные значения таких параметров прыжкового электропереноса, как концентрация центров локализации и радиусы локализации электронов в примесных и собственных состояниях, а также установить, по каким состояниям — собственным или примесным — осуществляется прыжковый перенос электронов.

Пленки фталоцианинов широко применяются при разработке таких элементов органической электроники, как газовые сенсоры [1], солнечные батареи [2], светоизлучающие диоды [3]. На функционирование всех этих устройств, а именно на процессы переноса электронов в них, существенное влияние оказывает адсорбированный из атмосферы кислород. Недостаточное знание механизма влияния адсорбированного кислорода на электропроводность пленок фталоцианинов сдерживает возможности прогнозирования и оптимизации свойств элементов органической электроники на основе этих материалов. Ранее [4,5] нами было показано, что в лазерно-напыленных пленках фталоцианина меди и композитов фталоцианин меди-полистирол реализуется прыжковый механизм проводимости. При этом, однако, оставалось неясным, какие центры локализации — примесные или собственные — ответственны за электроперенос. Во фталоцианине свинца адсорбированный кислород

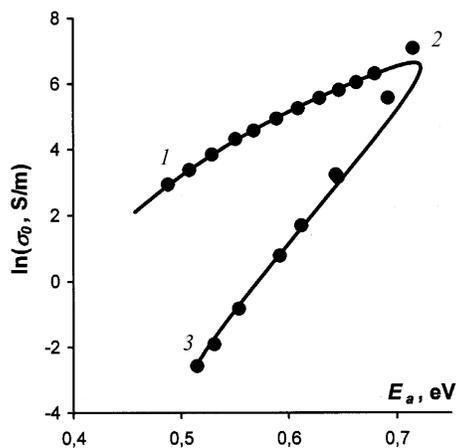
связан с центрами адсорбции гораздо слабее, чем во фталоцианине меди, что позволяет получить большее количество информации при использовании термодесорбционных методов исследования. Поэтому целью данной работы является установление механизма влияния адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца (PbPc) и выявление вклада собственных и примесных центров локализации в проводимость этих пленок.

Пленки PbPc толщиной 100 нм были получены методом лазерного распыления в вакууме  $10^{-2}$  Па порошкообразной мишени с последующим осаждением газообразных продуктов распыления на подложки из поликора со встречно-штыревой системой электродов, находящиеся при комнатной температуре. Как нами было показано ранее методами сканирующей зондовой микроскопии [6], образующиеся пленки PbPc являются поликристаллическими с характерным размером зерен около 50 нм.

Проводимость пленок PbPc на постоянном токе и температурная зависимость проводимости в вакууме  $10^{-2}$  Па измерялась электрометром В7Э-42 (Белвар, Минск). При этом использовался метод циклической термодесорбции, заключающийся в следующем [4]. Как известно [1,2], проводимость пленок фталоцианинов, включая PbPc, 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 кислорода. Охлаждение образца в вакууме от этой температуры позволяет измерить температурную зависимость проводимости при неизменной концентрации кислорода в образце. Нагревание образца до все более высоких температур и измерение температурных зависимостей проводимости при охлаждении от этих температур позволяют получить набор температурных зависимостей проводимости, соответствующих различным концентрациям адсорбированного кислорода в одном и том же образце. Удельная проводимость  $\sigma$  фталоцианинов зависит от температуры  $T$  как

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

где  $\sigma_0$  — предэкспоненциальный туннельный множитель,  $E_a$  — энергия активации проводимости,  $k$  — постоянная Больцмана. Поэтому измеренный набор температурных зависимостей позволяет определить, кроме  $\sigma$ , набор значений  $\sigma_0$  и  $E_a$ , соответствующих различным концентрациям адсорбированного кислорода.



**Рис. 1.** Связь между предэкспоненциальным множителем  $\sigma_0$  и энергией активации проводимости  $E_a$  при различных концентрациях адсорбированного кислорода в пленке фталоцианина свинца. Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — расчет по формулам (2)–(8). Цифрами обозначены точки, полученные при максимальной (1) и минимальной (3) концентрации адсорбированного кислорода, а также точка перехода от собственной проводимости к примесной (2).

Полученные таким образом при постепенном увеличении температуры пленок PbPc от 40 до 140°C данные представлены на рис. 1. Они показывают, что по мере десорбции кислорода вначале (интервал 1–2 на графике) наблюдается увеличение как энергии активации проводимости, так и вероятности нерезонансного туннелирования электронов (предэкспоненциального множителя  $\sigma_0$ ), что соответствует увеличению концентрации центров локализации, обеспечивающих прыжковый электроперенос. Затем, по достижении некоторой критической концентрации адсорбированного кислорода (точка 2 на графике), дальнейшее уменьшение этой концентрации уменьшает значения  $E_a$  и  $\sigma_0$  (интервал 2–3), т. е. концентрация центров локализации уменьшается.

Полученные результаты могут быть объяснены, если учесть, что в пленках PbPc перенос электронов может осуществляться как по собственным с радиусом локализации  $a_1$ , так и по примесным с радиусом локализации  $a_2$  состояниям, причем  $a_2 < a_1$ . Такое соотношение между радиусами локализации обусловлено тем, что примесное состояние образуется при связывании молекул кислорода молекулами

фталоцианинов, в результате чего возникающее примесное состояние изымается из набора собственных электронных состояний и опускается ниже по шкале энергий.

Удельные проводимости  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , обусловленные каждой системой уровней, можно представить как

$$\sigma_1 = (\sigma_{03})_1 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_1 n_1^{1/3}} - \frac{E_{a1}}{kT}\right), \quad \sigma_2 = (\sigma_{03})_2 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_2 n_2^{1/3}} - \frac{E_{a2}}{kT}\right), \quad (2)$$

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  $E_{a2}$  — энергии 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  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная,  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость.

Концентрации центров локализации электронов в собственных и примесных состояниях, как отмечалось выше, должны быть связаны между собой соотношением

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

так как примесные уровни образуются за счет отщепления от набора собственных уровней. Тогда удельная проводимость материала, содержащего примеси, будет равна

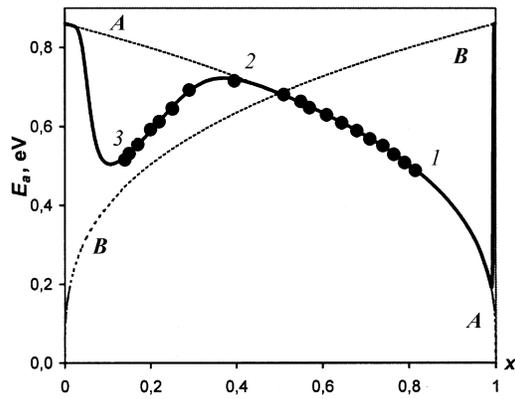
$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2. \quad (5)$$

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

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

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

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



**Рис. 2.** Зависимость энергии активации проводимости  $E_a$  пленки фталоцианина свинца от относительной концентрации адсорбированного кислорода  $x$ . Экспериментальные данные обозначены точками, 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.

Величина туннельного множителя в этом случае вычисляется как

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

Результат расчета связи между величинами  $E_a$  и  $\sigma_0$  приведен на рис. 1 в виде сплошной линии. При расчетах использовались значения  $a_1 = 0.425$  nm,  $a_2 = 0.27$  nm,  $n = 2.15 \cdot 10^{26}$  m $^{-3}$ , наилучшим образом описывающие экспериментальные данные. Поскольку соответствующая указанной концентрации центров локализации характерная длина прыжка составляет около 1 nm, при расчетах использовалось значение  $\varepsilon = 1$ .

Приведенные на рис. 1 экспериментальные и расчетные данные можно пояснить, используя рис. 2, на котором  $x = n_2/n$  — относительная концентрация адсорбированных молекул кислорода. При высоких начальных концентрациях адсорбированного кислорода (точка 1 на рис. 1, 2) проводимость и ее энергия активации обусловлены переносом электронов по собственным состояниям. Десорбция кислорода уменьшает количество примесных состояний и соответственно увеличивает количество собственных состояний, что приводит к росту энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя  $\sigma_0$  (участок 1–2 на рис. 1, 2). При концентрации кислорода, соответ-

ствующей точке 2 на рисунках, происходит пере захват уровня Ферми примесными состояниями, перенос электронов по которым и вносит основной вклад в проводимость пленок PbPc при дальнейшем уменьшении концентрации адсорбированного кислорода. При этом дальнейшая десорбция кислорода уменьшает как энергию активации проводимости, так и величину  $\sigma_0$ . К сожалению, в пленках PbPc не удастся уменьшить концентрацию кислорода до величины, при которой вновь должен происходить переход от примесной к собственной проводимости (участок зависимости  $E_a(x)$  на рис. 2 левее минимума). Предположительно такой участок можно наблюдать в пленках периленовых пигментов, и такой эксперимент осуществляется нами в настоящее время.

Таким образом, метод циклической термодесорбции в сочетании с двухуровневой моделью прыжковой проводимости позволяет по виду, ходу и параметрам экспериментальной зависимости предэкспоненциального множителя  $\sigma_0$  в температурной зависимости проводимости от энергии активации проводимости  $E_a$  определять численные значения таких параметров прыжкового электропереноса, как концентрация центров локализации и радиусы локализации электронов в примесных и собственных состояниях, а также устанавливать, по каким состояниям — собственным или примесным — осуществляется прыжковый перенос электронов.

Работа осуществлялась при финансовой поддержке программы „Низкоразмерные системы“ (грант ГБ21-066).

## Список литературы

- [1] *Wright J.D.* // *Progr. Surf. Sci.* 1989. V. 31. P. 1–60.
- [2] *Симон Ж., Андре Ж.-Ж.* Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988. 342 с.
- [3] *Forrest S.R.* // *Chem. Rev.* 1997. V. 97. P. 1793–1896.
- [4] *Почтенный А.Е., Сагайдак Д.И., Федорук Г.Г.* и др. // *Физика твердого тела.* 1996. Т. 38. № 8. С. 2592–2601.
- [5] *Misevich A.V., Pochtenny A.E.* // *Electron Technology.* 2000. V. 33. N 1/2. P. 167–170.
- [6] *Pochtenny A.E., Stukalov O.M., Mironov V.L.* et al. // *Phys. Low-Dim. Struct.* 2001. V. 3/4. P. 109–116.
- [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.